



Rauchgasseitige Korrosion von Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke

Frank Lüttschwager

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

Rauchgasseitige Korrosion von Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke

Frank Lüttschwager

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 132

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-773-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (0246 1) 6 1-5368 · Telefax (0246 1) 6 1-6 103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Titelbild: Baustelle des Kaftwerk Neurath im August 2008

Quelle Titelbild: Frank Herz, Ahrendgäßchen 12, 50226 Frechen

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 132

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2011)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-773-3

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

*Geh nicht immer auf dem vorgezeichneten Weg,
der nur dahin führt, wo andere bereits gegangen sind.*

Alexander Graham Bell, 1847-1922

Kurzfassung

Kohle ist nach wie vor der bedeutendste Energieträger zur Stromerzeugung in Deutschland. Stein- und Braunkohle stellen im Jahr 2009 zusammen 42,9 % der deutschen Stromerzeugung. Kohle steht weltweit in großen Mengen zur Verfügung und kann wirtschaftlich gefördert werden. Bei fortgesetzter Nutzung als Energieträger ist eine Effizienzsteigerung in der Stromerzeugung eine Möglichkeit, die Abgabe von Klimagasen in die Atmosphäre zu begrenzen oder auf einen größeren Zeitraum zu verteilen. Da viele deutsche Kohlekraftwerke das Ende ihrer technischen Laufzeit erreicht haben, bieten Neubaumaßnahmen die Chance auf hocheffiziente Kraftwerkstechnologien zu setzen. So kann die Abgabe von Klimagasen in die Atmosphäre reduziert werden. Durch Anhebung der Dampfparameter Temperatur und Arbeitsdruck sind Wirkungsgrade über 50 % zu erwarten. Diese Entwicklung führt zum 700 °C-Dampfkraftwerk mit projektierten Dampftemperaturen von 700 – 730 °C und einem Arbeitsdruck von etwa 350 bar. Für dieses Kraftwerk sind die bisher verwendeten Werkstoffe der Kesselberohrung, aufgrund der dann nicht mehr ausreichenden mechanischen Eigenschaften nicht verwendbar. Die Bauteile des Kraftwerks, die diesen erhöhten Prozessbedingungen ausgesetzt sein werden, sind Nickelbasislegierungen, da diese den gestellten Anforderungen entsprechen.

Aus der Korrosionsforschung ist bekannt, dass bei Betriebstemperaturen oberhalb von 884 °C aus dem Rauchgas kondensierendes Na_2SO_4 , sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion auslösen kann. Bei Nickelbasislegierungen kann sich bereits oberhalb von 671 °C eine eutektische Schmelze aus NiSO_4 und Na_2SO_4 bilden. Die hier vorliegende Arbeit soll klären, ob auf Grund der teilweise hohen Gehalte an Natrium und Schwefel in vielen Kohlen sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion an Kesselkomponenten aus Nickelbasislegierungen oberhalb dieser Temperaturen zu erwarten ist.

Hierzu werden verschiedene Kohlen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Ausgehend von diesen Analysen werden synthetische Aschegemische erstellt. Es wird ein elektrochemisches Verfahren entwickelt, welches es gestattet die Reaktionsraten der Hochtemperaturkorrosion unter Belagsystemen zu ermitteln. Die Korrosivität dieser Aschesysteme zusammen mit Schwefeldioxid im Rauchgas wird an den Nickelbasislegierungen Alloy 263, Alloy 617 und Alloy 740 untersucht. Für diese Werkstoffe wird ein Ranking gefunden und es kann gezeigt werden, dass die synthetische Braunkohleasche deutlich korrosiver als die synthetische Steinkohleasche ist. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass alleine die Anwesenheit von oxidischen Belägen die Korrosionsraten vergrößert, ohne dass Schwefeloxide (SO_2 oder SO_3) im Rauchgas enthalten sind. Anhand stark vereinfachter synthetischer Modellaschen wird aufgezeigt welche Bestandteile der Aschen korrosiv und welche Bestandteile der Aschen eher inhibierend wirken.

Abschließende thermodynamische Simulationsrechnungen zeigen, welche Verbrennungsprodukte bei Nutzung verschiedener Kohlen im Kesselbereich eines Kraftwerks zu erwarten sind. Anhand der experimentellen Ergebnisse und der Simulationsergebnisse wird bei diesen Rauchgas-Asche-Systemen das zu erwartende korrosive Potential eingeschätzt.

Abstract

Coal is still the most important energy source in Germany. In 2009 it produced 42.9 % of the overall German electrical power. Coal is available world-wide in large quantities and can be delivered economically. One of the possible ways to reduce CO₂ pollution is the increase of efficiency of coal fired power plants, which requires steam conditions of up to 700 °C – 730 °C and 350 bar. Because many German power units will reach the end of their technical lifespan in a few years or the following decade, one will have the possibility to build up modern types of power plants with increased efficiency of more than 50 %.

Some international standards (European Pressure Equipment Directive or ASME Boiler and Pressure Vessel Code) require 100 000 hour creep rupture strength of 100 MPa at 750 °C. Therefore, nickel base alloys are in the focus of material qualification processes. Nickel base alloys are well investigated due to their hot corrosion behaviour. It is known that sodium sulphate may generate hot corrosion on those alloys at temperatures above its melting point of 884 °C. On nickel base alloys an eutectic mixture of nickel sulphate and sodium sulphate with a melting point of 671 °C can be generated, which leads to accelerated corrosion. This work examines, whether the high amount of sulphur and alkali metals will induce hot corrosion at the estimated working temperature on devices manufactured from nickel base alloy.

Two synthetic coal ash deposits, according to the chemical composition of hard coal and lignite, and typical flue gases with and without sulphur dioxide were blended of pure agents. The reactions of the deposits with heater tubes' materials and synthetic flue gases are examined in the temperature range from 650 °C to 800 °C and different time ranges up to 2000 hours. The corroded specimen are examined with SEM/EDX to identify relevant corrosion products and determine the corrosivity of deposited compounds.

Deposits increase the corrosion rate of nickel base alloys in comparison to air oxidation, even when there is no gaseous sulphur oxide, like SO₂ or SO₃. This effect may be found by examining model systems, for example inert deposits like metal oxides, silicates or aluminosilicates and corrosive deposits like alkali sulphates. Kinetic investigations are carried out with a newly developed electrochemical pickling method, which allows to calculate the rates of hot corrosion underneath deposits. A material ranking is given for the alloys 263, 617 and 740, and it can be shown that under coal firing conditions lignite ash is much more corrosive than hard coal ash.

Finally, thermodynamical calculations show possible reaction products formed during the combustion of various world market coals in power units. The coals' potential of corrosion attacks is evaluated qualitatively by using experimental and thermodynamical data.

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung	1
2	Stand der Forschung	3
2.1	Globale Entwicklung	3
2.2	Primärenergieträger.....	4
2.3	Kohlekraftwerk.....	7
2.4	Ursachen der Ansatzbildung.....	11
2.5	Stofflicher Einfluss auf die Ansatzbildung	13
2.6	Alkalisorption	15
2.7	Hochtemperaturkorrosion	15
2.8	Heißgaskorrosion.....	27
2.9	Elektrochemisches Entzundern	32
3	Experimentelles	39
3.1	Probenmaterial.....	39
3.2	Korrosive Medien.....	40
3.3	Aufbau Auslagerungsöfen	43
3.4	Elektrochemisches Beizen	47
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Elektrochemische Entzunderung an Kontrollproben.....	49
4.2	Beizen nach Auslagerung	53
4.3	Rastermikroskopische Untersuchungen	60
4.4	Auslagerungsversuche Modellaschen	79
4.5	Vergleich mit Wasserdampfoxidation	83
5	Thermodynamische Simulation möglicher Produktphasen	87
5.1	Theoretische Überlegungen	87
5.2	Modellbild der Simulation	88
5.3	Simulationsergebnisse Rauchgase und Aschen	90
6	Zusammenfassung	103
6.1	Fazit	106
7	Literatur	109
8	Anhang	113
9	Verzeichnisse	141
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	141
9.2	Tabellenverzeichnis	143
9.3	Abkürzungsverzeichnis.....	144

1 Einleitung

Die effiziente Umwandlung von fossilen Energieträgern in Kraftwerken ist auf lange Sicht hin unumgänglich. Trotz aller Anstrengungen beim Ausbau der Erneuerbaren Energien wird die Nutzung fossiler Energieträger wesentlicher Bestandteil einer versorgungssicheren Stromproduktion bleiben. Zudem ist die Trendwende hin zum fallenden Strombedarf nicht abzusehen und erscheint auch als wenig realistisch. In Deutschland (Stand 2009) wird mit etwa 50 %-igem Anteil Strom aus Kohle gewonnen, dies entspricht somit etwa 38 % der Emissionen des Klimagases CO₂.

Viele der bestehenden fossil befeuerten Kraftwerke werden in diesem Jahrzehnt das Ende ihrer technischen Lebensdauer erreichen und müssen dementsprechend durch Neubauten ersetzt werden. Berücksichtigt man die Zielvorgaben der nationalen und internationalen Klimakonferenzen, so wird klar, dass nur noch Kohlekraftwerke mit höchstem Wirkungsgrad für die Stromversorgung und Ressourcenschonung einzusetzen bzw. neu zu errichten sind.

Durch Anheben der Prozessparameter Dampftemperatur und Druck wird man in der Lage sein, Wirkungsgrade > 50 % zu erzielen. Dies setzt allerdings umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeit voraus. Hierzu gehören unter anderen beispielsweise Entwicklungen im Bereich der Werkstofftechnik und der Korrosionsbeständigkeit, sowohl feuerraumseitig als auch dampfseitig.

Durch die Erhöhung der Betriebsparameter werden höhere Anforderungen an die Werkstoffe gestellt. Hier zeichnet sich bereits ab, dass unter den gesteigerten Betriebsparametern Dampftemperatur und –druck nur noch Nickelbasislegierungen zum Einsatz kommen können.

1.1 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit ist zu untersuchen, inwieweit die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe, der Schwefelgehalt der ausgewählten Kohlen und die bei Umsetzung in der Brennkammer entstehenden Aschen, Beläge und Rauchgase die Korrosionsrate beeinflussen. Ferner soll herausgearbeitet werden, welche Bestandteile kohle-, belag- und rauchgasseitig gegebenenfalls die erwartete Heißgaskorrosion Typ-II verringern oder unterdrücken können. Diese Fragestellungen werden experimentell mit synthetischen Systemen –Asche und Rauchgas– und durch auf die wesentlichen Wirkkomponenten reduzierte Modellsysteme geklärt. Die experimentellen Befunde sollen durch thermodynamische Rechnungen mit differierenden Asche- und Schwefeloxidgehalten in einem simulierten Dampfkessel unterstützt und bewertet werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Globale Entwicklung

Die Internationale Energie Agentur (IEA) geht im Referenzszenario des »World Energy Outlook 2008« [1] bis zum Jahr 2030 von einem Anstieg der Energienachfrage um 45 Prozent aus. Auch die Ölnachfrage dürfte im gleichen Zeitraum weltweit von aktuell 85 auf 106 Millionen Barrel¹ pro Tag steigen. Angesichts der gleichzeitig fortschreitenden Verknappung fossiler Rohstoffe sind stetig steigende Energiekosten zu erwarten. Die IEA rechnet für den Zeitraum von 2008 bis 2015 mit einem durchschnittlichen Ölpreis von 100 US-Dollar pro Barrel. Der Preis für Rohöl soll bis 2030 auf 120 US-Dollar pro Barrel steigen.

Dieser Prozess wird vor allem durch die steigende Energienachfrage der Entwicklungs- und Schwellenländer hervorgerufen, die ihren Anteil am Wohlstand und technischen Fortschritt einfordern. Gleichzeitig wird die Weltbevölkerung bis zum Jahr 2050 weiter anwachsen; nach einer Studie der Vereinten Nationen [2] auf 8 bis 10,5 Milliarden Menschen im Jahr 2050.

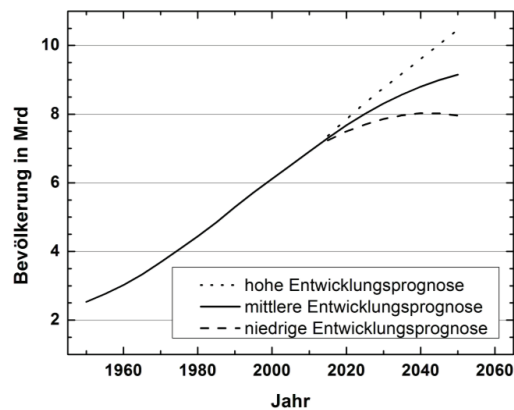


Abbildung 1: Bevölkerungsentwicklung von 1950 bis 2050.

Dies wird weltweit zu einer Verknappung der Ressourcen und zu einem deutlichen Anstieg des Primärenergieverbrauchs (PEV) führen. Auch in Deutschland und im übrigen Europa erwartet man einen steigenden Pro-Kopf-Stromverbrauch. Nach Einschätzung von W. Schröppel des VDE (Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik) [3] könnte der Stromverbrauch in Deutschland bei Nutzung aller technischen Einsparpotentiale um etwa 40 % bis 2025 sinken. Allerdings besteht auch eine, wenngleich geringe, Möglichkeit, dass der Strombedarf um 60 % ansteigen könnte. In diesem Fall würde der bisherige Trend, andauernd steigender Pro-Kopf-Stromverbrauch (PKSV), beibehalten werden. Realistisch scheint allerdings die Annahme, dass der Stromverbrauch in Deutschland um 30 % steigen wird. In diesem letzten Szenario wird eine deutlich verbesserte Effizienz bei der Stromnutzung der beim Verbraucher genutzten

¹ US Barrel = 158,9873 Liter

2 STAND DER FORSCHUNG

elektrischen Geräte durch den Mehrverbrauch bei neuen und zusätzlichen elektrischen Geräten und Anwendungen kompensiert.

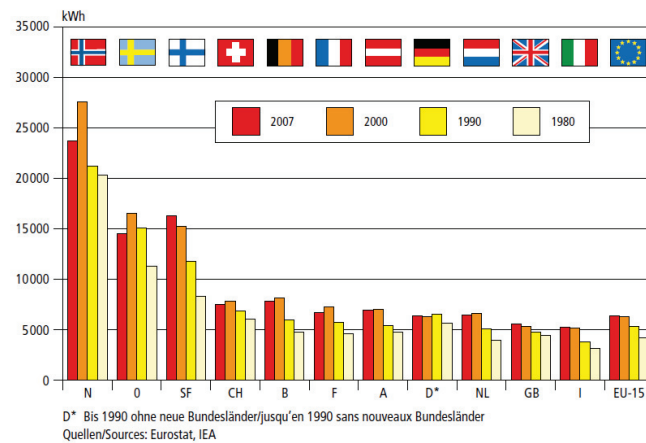


Abbildung 2: Pro-Kopf-Stromverbrauch einiger europäischer Länder im Zeitraum von 1980 bis 2007

Diese Einschätzung stützt sich auch auf die Bewertung Schweizerische Elektrizitätsstatistik 2009 des schweizerischen Bundesamt für Energie BFE [4] des Pro-Kopf-Stromverbrauchs in Europa seit 1980 (Abbildung 2).

2.2 Primärenergieträger

Die Primärenergieträger, hier speziell die fossilen, sind nicht gleichmäßig über die Welt verteilt. Ihre Verteilung ist in Tabelle 1 (S. 5) aufgelistet. Die Tabellenwerte stammen, umgerechnet auf SKE (Steinkohleeinheiten), aus der Studie „Reserven², Ressourcen³ und Verfügbarkeit von Energierohstoffen“, Kurzstudie 2009, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Fassung 12/2009 [5] und dem World Energy Outlook der IEA [1]. Diese Ungleichverteilung führt dazu, dass einige Regionen über größere Vorkommen an Bodenschätzen verfügen als andere. Die Konzentration der konventionellen Erdölreserven und auch der Erdgasreserven innerhalb der sogenannten „Strategischen Ellipse“, die sich vom Nahen Osten über den Kaspischen Raum bis in den hohen Norden Russlands erstreckt, birgt dabei einiges Konfliktpotenzial, da diese Ellipse teilweise mit politisch instabilen Regionen zusammen fällt. In wie weit dies

² **Reserven** sind die Mengen eines Energierohstoffes, die mit großer Genauigkeit erfasst wurden und mit den derzeitigen technischen Möglichkeiten wirtschaftlich gewonnen werden können. Synonym gebräuchliche Wendungen sind bauwürdige (Kohle) sowie sicher gewinnbare Vorräte.

³ **Ressourcen** sind die Mengen eines Energierohstoffes, die geologisch nachgewiesen sind, aber derzeit nicht wirtschaftlich gewonnen werden können und die Mengen, die nicht nachgewiesen sind, aber aus geologischen Gründen in dem betreffenden Gebiet erwartet werden können.

zu politischen und geostrategischen Spannungen führen kann, ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und soll hier nicht erörtert werden.

Hier soll vor allem darauf hingewiesen werden, wie sich diese Ressourcen und Reserven der fossilen Primärenergieträger verteilen und welche Schlüsse die europäische und besonders auch die deutsche Gesellschaft hieraus ziehen sollte. Der einzige fossile Primärenergieträger über den Europa ohne Importe direkt verfügen kann, sind die Vorräte an Kohle. Die europäischen Ressourcen und Reserven sollen beim derzeitigen Verbrauch nach Angabe der Arbeitsgruppe Energierohstoffe im BMWi aus 2006 noch einige Jahrzehnte reichen [6]. Dies könnte genutzt werden, um beispielsweise Zeit zu gewinnen, bis die regenerativen Energien in der Lage sind, die auslaufende Kernenergie als Energieträger und Stromproduzent zu substituieren.

Tabelle 1: Regionale Verfügbarkeit der fossilen Primärenergieträger Öl, Erdgas und Kohle unterteilt in Ressourcen (Rsrc.) und Reserven (Rsrv.). Zur besseren energetischen Vergleichbarkeit sind die Tabellenwerte in Gt SKE angegeben. [5]

Gt SKE	Öl		Erdgas		Hartkohle		Weichbraunkohle	
	Rsrc.	Rsrv.	Rsrc.	Rsrv.	Rsrc.	Rsrv.	Rsrc.	Rsrv.
N-Amerika	24,2	10,0	45,5	11,7	5600,6	200,6	558,3	13,1
S-Amerika	12,8	14,3	13,0	9,1	23,1	7,6	7,9	2,0
Europa	5,7	2,9	11,7	6,5	401,5	16,6	121,6	26,4
Afrika	12,8	24,2	14,3	19,5	46,1	27,6	0,1	0,0
Russland	34,2	25,7	153,3	81,9	2431,2	104,5	505,6	36,9
Naher Osten	29,9	144,0	42,9	94,8	38,0	0,3	0,0	0,0
Austral-Asien	8,6	8,6	29,9	19,5	4545,0	257,6	423,5	27,2
Weltweit	128,3	229,6	310,5	243,0	13085,5	614,8	1617,0	105,6
Summe Rohstoff								
weltweit Summe								
Rohstoff								
Ressource +		357,9		553,5		13700,3		1722,6
Reserve								

Für Kohle werden weltweit im Vergleich der Energierohstoffe die größten Reserven und Ressourcen ausgewiesen. Insgesamt nahm Kohle im Jahr 2008 mit einem Anteil von rund 29 % (Hartkohle⁴ 27 %, Weichbraunkohle ca. 2 %) am weltweiten Primärenergieverbrauch die zweite Stelle hinter Erdöl ein. Bei der weltweiten Stromerzeugung war Kohle mit einem Anteil von 41 % der wichtigste Energierohstoff [7]. Kohle verfügt von allen nicht-erneuerbaren Energierohstoffen mit einem Anteil von 720 Gt SKE an den Reserven und rund 14700 Gt SKE an den Ressourcen über das größte energetische Potential aller fossilen Primärenergieträger. Somit ist der verbleibende Rest Kohle ausreichend, um den prognostizierten Bedarf für viele weitere Jahrzehnte zu decken. Am weltweiten Kohleverbrauch im Jahr 2008 gemessen reichen die Reserven an Hartkohle ab Anfang 2008 noch mehr als 125 Jahre, die an Weichbraunkohle noch mehr als

⁴ **Hartkohle** mit einem Energieinhalt von > 16 500 kJ/kg umfasst Hartbraunkohle, Steinkohle und Anthrazit. Der Energieinhalt von **Weichbraunkohle** beträgt weniger als 16 500 kJ/kg)

2 STAND DER FORSCHUNG

200 Jahre [5]. Die Kohleverstromung ist eine bereits lange bekannte, gut erforschte Technik und steuert einen erheblichen Anteil (42,9 % in 2009) am deutschen Energiemix der Stromerzeugung bei.

In der folgenden Abbildung 3 wird der deutsche Energiemix dargestellt. Stein- und Braunkohle erzeugen zusammen 42,9 %, Erdgas 12,9 % und die erneuerbaren Energien stellen bereits 15,6 % der deutschen Stromerzeugung. Die erneuerbaren Energien beinhalten Windenergie 6,4 %, Biomasse 4,2 %, Wasserkraft 3,2 %. Der fossile Energieträger Öl ist in Deutschland bei der Stromerzeugung eher unbedeutend, da er nur mit etwa 2,1 % hieran beteiligt ist.

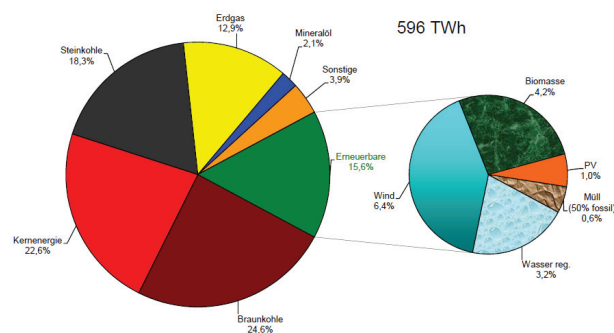


Abbildung 3: Energiemix Stromerzeugung in Deutschland 2009 [6]

Da man davon ausgehen muss, dass die Menschheit die verfügbaren fossilen Primärenergieträger nutzen wird, ist die Effizienzsteigerung der Stromerzeugung eine Möglichkeit, die Abgabe von Klimagasen in die Atmosphäre zu begrenzen oder auf einen größeren Zeitraum zu verteilen.

Eine Chance, dies in großem Maßstab umzusetzen, bietet der relativ veraltete Kraftwerkspark in Deutschland. Ersetzt man ein „altes“ Kraftwerk durch eines neuester Technik, so kann die Stromproduktion bei gleichbleibendem Brennstoffeinsatz gesteigert werden, ohne dass die Emission von Schadstoffen an diesem Kraftwerkstandort zunimmt. Die Technik der Kohleverstromung in Großkraftwerken lässt diese Wirkungsgradsteigerungen relativ einfach zu. Dies ist beispielsweise durch Anhebung der Dampfparameter Druck und Temperatur möglich. Andere Maßnahmen zur Effizienzsteigerung sind weitgehend ausgeschöpft. Betrachtet man das Beispiel der Kraftwerksblöcke *Neurath D* und *Niederaußem K* (Abbildung 6, S.10), so entfielen ca. 1/6 der Wirkungsgradsteigerung auf die Anhebung der Prozessparameter Druck und Temperatur und etwa 5/6 auf die sonstigen Maßnahmen, z.B. Prozessoptimierung und Verminderung des Kraftwerkeigenbedarfs [8].

„Der Wirkungsgrad von Kohlekraftwerken weltweit beträgt im Mittel 31 %, in Deutschland liegt er bei ca. 38 %. Der derzeitige Stand der Technik beim Wirkungsgrad wird vom Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik (BoA) repräsentiert. In Niederaußem (NRW, Rhein-Erft-Kreis) ist der erste Block in Betrieb, eine weitere Anlage mit zwei Kraftwerksblöcken befindet sich bei Neurath (Rhein-Kreis Neuss) im Bau. Bei einer installierten Leistung von 2×1100 Megawatt wird ein Wirkungsgrad von mehr als 43 % erreicht. Die

enormen Verbräuche des zugehörigen Tagebaubetriebs verschlingen aber rund 10 % der erzeugten elektrischen Energie und werden zur Aufrechterhaltung des Kraftwerkbetriebs benötigt. Dazu gehören die notwendigen Schaufelradbagger, Bandförderanlagen, elektrische Güterbahnen, Absetzer und die Installationen zur Grundwasserhaltung. Moderne Steinkohlekraftwerke erreichen heute schon elektrische Wirkungsgrade von rund 45 %." (aus [9])

2.3 Kohlekraftwerk

Im Kohlekraftwerk wird die beim Abbrand des Brennstoffs entstehende Wärme soweit als möglich in nutzbare mechanische bzw. elektrische Energie umgewandelt. Die Prozessschritte zur Stromerzeugung kann man anhand der folgenden Abbildung nach verfolgen.

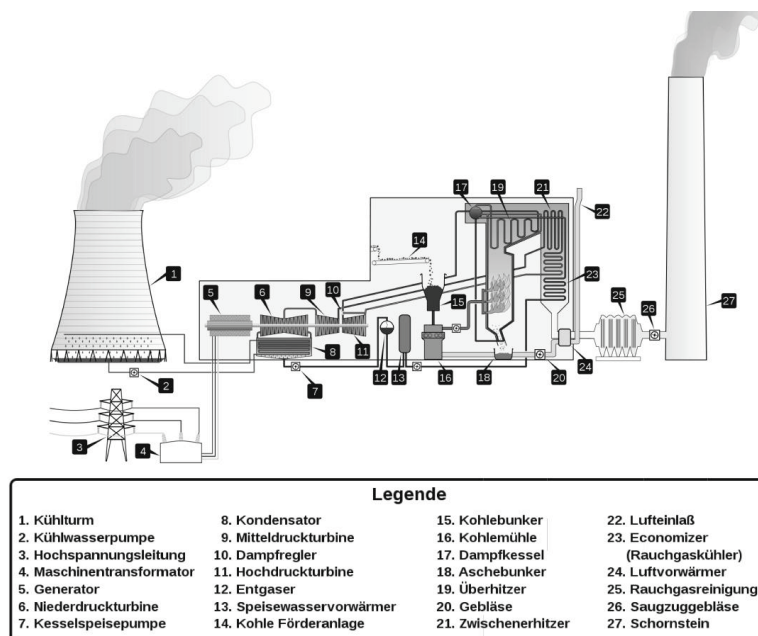


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Kohlekraftwerks [9].

„In einem Kohlekraftwerk wird zunächst in einer Kohlemühle (Punkt 16, Abbildung 4) Braun- oder Steinkohle gemahlen, getrocknet und in den Brennerraum der Staubfeuerung eingeblasen. Die Kohle wird dort vollständig verbrannt. Bei einem mit Steinkohle gefeuerten Kraftwerk beträgt die notwendige Menge etwa 50 Kilogramm pro Sekunde, bei einem mit Rohbraunkohle betriebenen Kraftwerk sind bis zu 250 Kilogramm in der Sekunde typisch. Die dadurch frei werdende Wärme wird von einem Wasserrohrkessel aufgenommen und wandelt das eingespeiste Wasser in Wasserdampf um. Der Wasserdampf strömt über Rohrleitungen, Erhitzer (19) und Überhitzer (21) zur Dampfturbine (Hochdruck- 11, Mitteldruck- 9 und Niederdruckturbine 6), in der er einen Teil seiner Energie durch Entspannung abgibt und den Turbinensatz antreibt. Diese Drehbewegung wird am angekuppelten Generator (5) zur Stromerzeugung genutzt. An der Turbine ist ein

2 STAND DER FORSCHUNG

Kondensator (8) angeordnet, der den Dampf wieder verflüssigt. Eine Speisepumpe (7) fördert das Wasser als Speisewasser erneut in den Wasserrohrkessel, womit der Kreislauf geschlossen wird.

Ein Teil des Rauchgases wird zur Vorwärmung des Speisewassers im Economiser (23) sowie zur Vorwärmung der Verbrennungsluft im Luftvorwärmer (24) verwendet. Das im Brennerraum durch Verbrennung entstandene Rauchgas wird einer Entstaubung, einer Rauchgasentschwefelung und einer Rauchgasentstickung unterzogen, bevor es das Kraftwerk über den Schornstein (27) verlässt. Dieses Verfahren wird im Ganzen Rauchgasreinigung (25) genannt. Das im Kondensator (8) erwärmte Kühlwasser wird im Kühlturm (1) auf die ursprüngliche Temperatur gekühlt, bevor es entweder erneut verwendet oder aber in ein vorhandenes Fließgewässer abgegeben wird. Die Asche des Brennstoffes wird als Schlacke aus dem Brennraum abgezogen (18) und für die Weiterverwendung als Baustoff vorbereitet. Das gleiche gilt für den in der Rauchgasentschwefelung erzeugten Kraftwerksgips. (aus [9])"

2.3.1 Energieeffizienz

Zur Verbesserung des Wirkungsgrades und optimalen Ausnutzung der im Brennstoff gespeicherten Energie werden im Kohlekraftwerk u.a. folgende Verfahren eingesetzt.

Wie in jedem thermodynamischen Kreisprozess wird angestrebt, dass das Arbeitsmittel (hier: Wasserdampf) mit einer möglichst hohen Temperatur in die Wärmekraftmaschine (hier: Dampfturbine) eintritt und diese mit einer möglichst niedrigen Temperatur wieder verlässt. Diese Forderung resultiert aus Berechnungen des Wirkungsgrades bei thermodynamischen Kreisprozessen. Beispielsweise ist der Wirkungsgrad η der Carnot-Maschine definiert als das Verhältnis aus der maximal nutzbaren Arbeit W_{\max} und der der Maschine zugeführten Wärme Q_{zu} .

$$\eta_{Carnot} = \frac{W_{\max}}{Q_{zu}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Der elektrische Wirkungsgrad kann auf den chemischen Energieinhalt des Brennstoffs E_{PET} und den daraus erzeugten elektrischen Strom W_{el} bezogen werden und ist definiert als:

$$\eta_{el} = \frac{W_{el}}{E_{PET}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Der Wirkungsgrad 1 (100 %) ist bei realen Kreisprozessen und damit bei Kraftwerksprozessen nicht zu erreichen, da immer Wärme- und Reibungsverluste auftreten. In Abbildung 5 sind die Wirkungsgrade unterschiedlicher Kraftwerksprozesse in Abhängigkeit von der Turbineneintrittstemperatur dargestellt. Die obere Kurve bezeichnet den technisch nicht realisierbaren Carnotschen Wirkungsgrad. Wie aus dieser Auftragung hervorgeht, ist die Erhöhung des (thermischen) Wirkungsgrades η_{th} eines Kraftwerksprozess oft mit einer Erhöhung der Dampftemperatur zu erreichen, man strebt also höchst mögliche Temperaturen T_o am Turbineneingang und niedrigst mögliche Temperaturen T_u am Turbinenausgang an.

$$n_{th} = \frac{T_o - T_u}{T_o}$$

Gleichung 3

Die Grenze für die höchste Temperatur ist die Temperaturresistenz der verwendeten Stähle für die Rohre des Wasserrohrkessels. Die niedrige Austrittstemperatur des Dampfes wird durch einen ausreichend bemessenen Kondensator verwirklicht. Die niedrigstmögliche Temperatur ist die Eintrittstemperatur des Kühlwassers in den Kondensator.

Zur Effizienzsteigerung und damit zur Einsparung von Klimagasen ist vorgesehen, die Dampfparameter Druck und Temperatur der neuzubauenden Kraftwerke auf 700 – 730 °C und 350 bar zu erhöhen, so sollen Wirkungsgrade für das Dampfkraftwerk von >50% möglich werden.

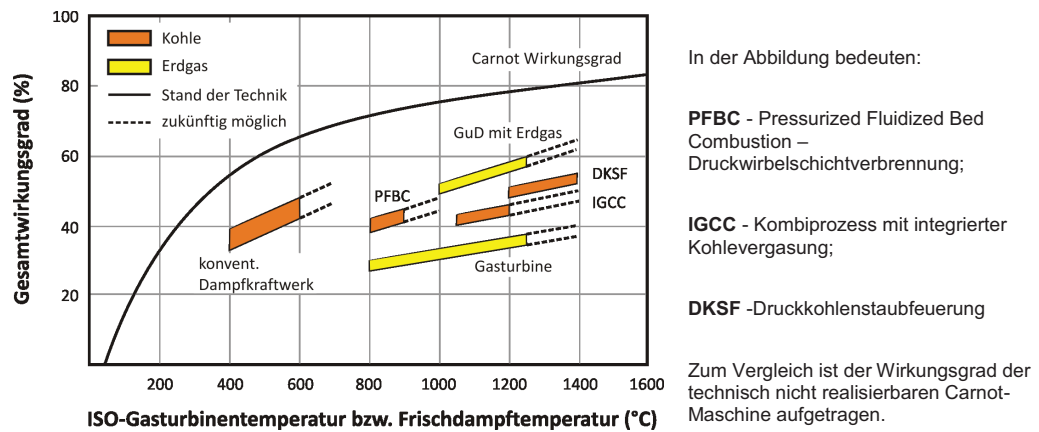


Abbildung 5: Auftragung der derzeitigen und der künftig möglichen Wirkungsgrade verschiedener Kraftwerkstypen gegen die Turbinentemperatur bzw. die Frischdampftemperaturen [10].

Die Entwicklung der Nettowirkungsgrade und der Dampfparameter ist für einige deutsche, seit 1960 in Betrieb genommene Kraftwerksblöcke in Abbildung 6 dargestellt.

2 STAND DER FORSCHUNG

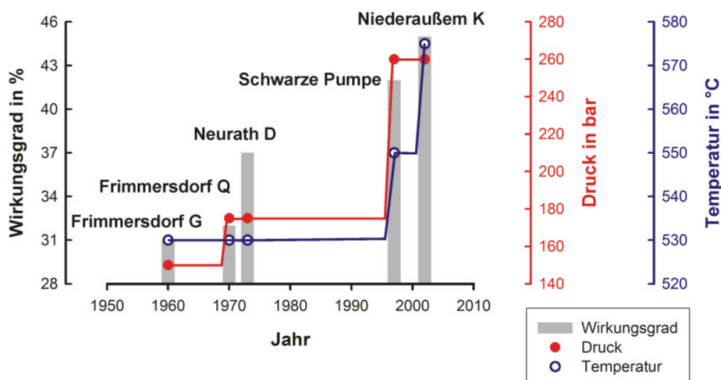


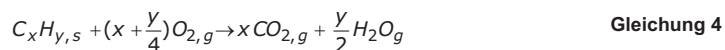
Abbildung 6: Effizienzsteigerung verschiedener Kraftwerke seit 1960 durch Anheben der Dampfparameter Temperatur und Druck. Datenquelle BINE Projektinfo 06/2007 [8]

Um diesen höheren Wirkungsgrad zu realisieren, ist es notwendig, sowohl im Turbinenbereich als auch im Kesselbereich neuartige hochtemperaturbeständige Werkstoffe einzusetzen. Vor dem Einsatz im Kraftwerk müssen diese Werkstoffe zunächst auf ihre Eigenschaften in Hinblick auf die Fertigung, die Zeitstandfestigkeit, die Verarbeitbarkeit beim Schweißen, Umformen, Trennen etc. und ihr Korrosionsverhalten, sowohl rauchgas-, als auch dampfseitig untersucht und qualifiziert werden.

Das Verbundforschungsprojekt KOMET650 konnte für die 650 °C-Technik schon nachweisen, dass nur noch bis zu eben dieser Temperaturgrenze austenitische Eisen-Werkstoffe für die Berohrung innerhalb des Kessels verwendbar sind. „Bei Kraftwerken mit höchsten Prozessparametern (700 °C/350 bar) läuft ebenfalls eine Vielzahl von Bauteilen im untersuchten Temperaturbereich, sodass auch hier die Ergebnisse genutzt werden können. Für Temperaturen oberhalb von 630 °C hat sich jedoch gezeigt, dass nur die untersuchte Nickelbasislegierung (Inconel 617) in Betracht kommt.“ (aus [11]) Bei Temperaturen oberhalb von 630 °C, so die Schlussfolgerung des Abschlussberichtes, sind also Nickelbasis-Werkstoffe zu bevorzugen. Oberhalb der Grenztemperatur von 600 °C bis 650 °C ist das Kriechverhalten der Austenite nicht mehr ausreichend, um für den Einsatz im 700 °C-Dampfkraftwerk in Frage zu kommen.

2.3.2 Verschmutzung des Kraftwerkskessels

Da der Brennstoff Kohle chemisch ein Stoffgemisch aus organischen Bestandteilen und mineralischen Begleitern darstellt, entsteht bei der Verbrennung nicht nur Wasser und Kohlendioxid nach folgender Reaktionsgleichung:



Aus der Reaktion des Brennstoffs Kohle mit dem Sauerstoff der Luft entstehen außer der zu nutzenden Prozesswärme verschiedene gasförmige Reaktionsprodukte und diverse kondensierte, d.h. bei Prozesstemperatur flüssige bzw. feste Verbindungen. Hierbei sind die Oxidationsprodukte von

kohlebegleitenden mineralischen Verbindungen zu nennen. In Kapitel 3.2.1 (S. 40) sind die chemischen Analysen der Aschen angegeben, die sich beim Abbrand von Kraftwerkskohlen bilden (siehe Tabelle 8 und Tabelle 9, S. 40). Diese kondensierten Substanzen werden größtenteils dem Kraftwerk über den Aschebunker entnommen. Mit den Rauchgasen gelangen aber kleine Mengen (etwa 1% der entstandenen Asche) in Wärmetauscherkammer, Erhitzer und Überhitzer. Die Wärmetauscher sind von heißem Wasserdampf durchströmte Metallrohre. Vom Standpunkt des Rauchgases sind die Wärmetauscherflächen Kühlkörper, an denen flüssige und nicht vollständig durchgeschmolzene Rauchgasbestandteile nach Kondensation anhaften können. An diesen klebrigen Substanzen können die festen, trockenen Rauchgasbegleiter verharren. So bildet sich sukzessive ein Belag von Rauchgasbegleitern. Diese Verschmutzungen sind aus mehreren Gründen unerwünscht und sollen so weit als möglich verhindert werden [12]. Die Verschmutzung kann, sofern sie eine kritische Dicke erreicht hat, die Anströmung der Heizflächen beeinflussen oder verhindern und führt damit, inklusive der wärmeisolierenden Eigenschaften des Belags, zu einer gehinderten Wärmeübertragung auf den Wasserkreislauf. Ebenso ist die Masse der Verschmutzung als problematisch zu bewerten, da die Kesselberohrung für die zusätzliche Last nicht ausgelegt ist, was gegebenenfalls zum mechanischen Versagen der Berohrung führen kann, sofern keine Maßnahmen zur regelmäßigen Entfernung des Belages ergriffen werden. Die Ablagerungen auf den Wärmetauscherflächen reagieren mit den Rauchgasen und den Werkstoffen der Berohrung und schädigen diese zusätzlich durch Korrosion (siehe Kap. 2.8 S. 27 ff).

2.4 Ursachen der Ansatzbildung

Wie es zur Ansatzbildung bzw. Verschmutzung, Versinterung und Verschlackung kommt, hat M. Muammadih [13] ausführlich beschrieben, die wesentlichen Punkte werden hier zusammengefasst.

Wie in Abschnitt 2.3.2, bereits ausgeführt ist, beeinflussen Ablagerungen, Ansätze und Verschmutzungen den Betriebsablauf des Kraftwerks negativ. Seit 1958 [14] ist bekannt, dass das Verschmutzungsverhalten der anorganischen, nichtbrennbaren Kohlebestandteile zunehmend Probleme beim Betrieb von Feuerungsanlagen bereitet.

Die Struktur der Ansätze entscheidet über die Art der Verschmutzung, Verschlackung oder Versinterung. Unter Verschmutzung versteht man lockere nicht verbackene Ablagerungen, diese sind relativ einfach durch Aschebläser oder im Labor durch Abwischen bzw. Abspülen entfernbar. Verschlackung zeichnet sich durch geschmolzene Bestandteile aus, die einzelnen Substanzen sind nicht mehr unterscheidbar. Hier sind Reaktionen in der flüssigen Phase eingetreten. Bei Versinterung werden die körnigen oder pulvrigen Aschebestandteile vermischt und unter Temperatureinfluss miteinander verbunden. Im Gegensatz zur reinen Schmelze werden hierbei nicht notwendigerweise alle Ausgangsstoffe aufgeschmolzen.

Die Ascheeigenschaften und -zusammensetzung, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur im Kessel beeinflussen, ob sich lockere oder angebackene, versinterte Ablagerungen bilden. [15] Dies ist entscheidend für die Anströmung und den Wärmeübergang vom Rauchgas auf den Wasserkreislauf.

2 STAND DER FORSCHUNG

Charakteristisch für durchgeschmolzene Ansätze sind silikatreiche Schmelzen. Die lockeren Ansätze bilden sich überwiegend durch sulfatische Salze aus. Treten beide Ansatztypen gleichzeitig auf, so können sich gesinterte Ablagerungen bilden.

- **Verschlackung**

Verschlackungen sind festhaftende Ansätze, die sich überwiegend durch Schmelzen der im Brennstoff vorkommenden Mineralsubstanz bilden. [16]. Unter Bildung neuer Verbindungen werden die Partikel umgesetzt und sind innig miteinander verwachsen.

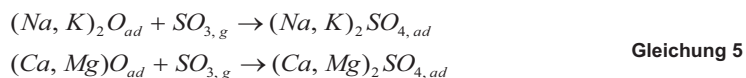
Die Anwesenheit von Netzwerkwandlern und Netzwerkbildnern wie SiO_2 ist neben einer ausreichend hohen Kesseltemperatur Voraussetzung hierfür. Netzwerkwandler sind bspw. die Oxide der Brennstoffbegleiter von Calcium, Magnesium, Kalium oder Natrium. Sind Netzwerkwandler (Flussmittel) vorhanden, kommt es zu einer Schmelztemperaturniedrigung.

In den Rheinischen Braunkohlen bilden sich vor allem niedrigschmelzende Silikate bzw. Silikatgläser und Verbindungen mit den oben genannten Oxiden der Alkalimetalle (Na, K). Hochschmelzende Oxide der Erdalkalimetalle (Ca, Mg) und Eisen können in Kombination mit SiO_2 niedrigschmelzende Verbindungen ausbilden.

- **Verschmutzungen**

Als Verschmutzungen bezeichnet man abreagierte feste Mineralsstoffe. Die einzelnen Partikel sind deutlich voneinander abgegrenzt und kaum miteinander verbunden. Verschmutzungen in mit Rheinischer Braunkohle befeuerten Kraftwerkskesseln bestehen im Wesentlichen aus CaSO_4 , den Alkalisulfaten Na_2SO_4 , K_2SO_4 und den Oxiden (MgO , CaO , Fe_2O_3) sowie amorphen Bestandteilen (Gläser, unterkühlte Salzschnmelzen). Verschmutzungen weisen in der Regel geringere Festigkeiten als Verschlackungen auf. Dennoch kann es auch bei Verschmutzungen zu Anschmelzungen und Versinterungen kommen, dies wird hauptsächlich durch die Zusammensetzung und den Alkaligehalt bestimmt.

Neben der Kondensation von Sulfaten kann es bei ausreichend hohen SO_3 -Partialdrücken auch zur Sulfatierung von im Rauchgas befindlichen Alkali- und Erdalkalioxiden direkt auf der Rohroberfläche kommen [17].



Jokiniemi et al. [18] haben in ihren Untersuchungen gezeigt, dass es vor allem im Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C zur Kondensation sulfatischer Verbindungen kommt, obwohl die Schmelzpunkte der betreffenden reinen Sulfate deutlich über 850 °C liegen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Schmelzpunkte der Alkali- und Erdalkalisulfate (Na, K, Mg und Ca)

	Na_2SO_4	K_2SO_4	MgSO_4	CaSO_4
Schmp. °C	884	1069	1127	1460

- **Versinterungen**

Unter Versinterungen versteht man die Übergangsform der lockeren Verschmutzungen zu verbackenen Belägen. Es handelt sich um Feststoffreaktionen, die zu festen Produkten führen. Die einzelnen Ascheteilchen kleben an ihrer Grenzflächen zusammen und verwachsen miteinander, ohne dass es jedoch zu einem erkennbaren Schmelzfluss, wie bei der Verschlackung kommt.

2.5 Stofflicher Einfluss auf die Ansatzbildung

Kohlen enthalten unterschiedliche Anteile Schwefel, der wiederum Voraussetzung für die Verschmutzung des Kessels ist. Der Schwefel ist weitgehend biogenen Ursprungs, kann aber auch mineralisch als FeS_2 vorliegen [19].

Bei überstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen bilden sich Erdalkali- oder Alkalisulfate [20], bei unterstöchiometrischer Verbrennung können Sulfite oder Sulfide entstehen, da das Sauerstoffangebot nicht zur vollständigen Oxidation ausreicht. Schwefeltrioxid kann durch Radikalreaktionen in der Flamme, durch SO_2 -Oxidation im Rauchgas oder durch thermischen Zerfall von Sulfaten entstehen, [21] [22]. Dieser thermische Zerfall (Rückreaktion der Gleichung 5) tritt auf, wenn das Schwefeltrioxidangebot nicht ausreicht, um die Sulfate zu stabilisieren. Nahezu der gesamte Schwefel wird zu SO_2 umgesetzt und weitere Oxidation von SO_2 zu SO_3 in der Flamme ist aufgrund der geringen Verweilzeiten zu vernachlässigen (siehe Abschnitt 2.8).



Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite, d.h. der SO_3 -Partialdruck sinkt. Oberhalb von 1100 °C ist SO_3 nicht mehr stabil, und der Schwefel liegt überwiegend als SO_2 vor. Die Oxidation zu SO_3 , (Gleichung 6), findet daher hauptsächlich nach der Verbrennung statt.

Marier und Dibbs [23] haben die katalytische Umwandlung von SO_2 zu SO_3 an einer kanadischen Kraftwerksasche untersucht. Es wurde die Oxidationsrate zu SO_3 in Abhängigkeit vom Fe_2O_3 -Gehalt der Asche, von der Kontaktzeit und der Temperatur untersucht.

Der SO_3 -Gehalt nimmt mit steigendem Eisen(III)-oxid-Gehalt und konstanter Temperatur nahezu linear zu, die Verlängerung der Kontaktzeiten bewirkt ebenfalls eine Erhöhung des Reaktionsumsatzes zu Schwefeltrioxid. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt zwischen 500 °C und 700 °C ein exponentielles Anwachsen der SO_3 -Konzentration. Oberhalb von 700 °C vermindert sich der Anteil SO_3 wieder exponentiell.

2 STAND DER FORSCHUNG

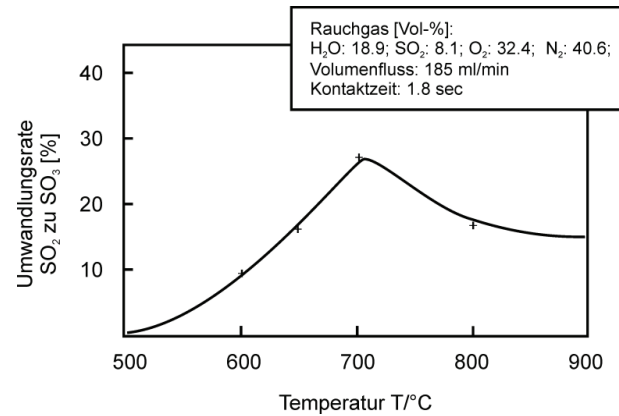


Abbildung 7: Reaktionsrate Oxidation zu SO₃ in Abhängigkeit von der Temperatur [23]

Da die Verweilzeiten an katalytisch aktiven Oberflächen im Kraftwerk zu kurz sind, stellen sich bei hohen Gasgeschwindigkeiten keine hohen SO₃-Partialdrücke ein. Die in Rauchgasen bestimmten SO₃-Gehalte liegen deshalb weit unter dem theoretischen Wert.

Wirksame Katalysatoren sind neben Vanadiumpentoxid, das großtechnisch im Kontakt- und dem weiterentwickelten Doppelkontakt-Verfahren zur Schwefelsäureherstellung bekannt ist, Fe₂O₃ und Quarz (siehe Abbildung 8). Ebenfalls katalytisch wirkend sind die kondensierten Beläge und oxidischen Deckschichten der Kesselbohrung. Bryers [24] berichtet, dass die Wandlung von SO₂ zu SO₃ an Metalloxidschichten oder innerhalb von metalloxidhaltigen Umgebungen bis zu zehnmal höher sein kann [21] [22].

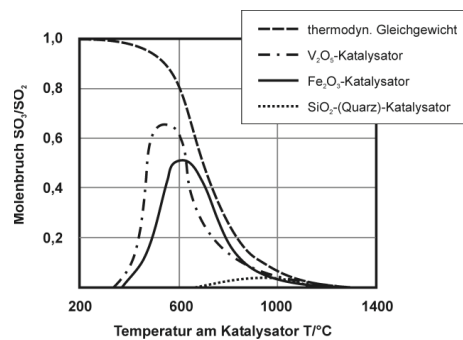


Abbildung 8: Bildung von SO₃ an verschiedenen Katalysatormaterialien [25]

2.6 Alkalisorption

Escobar [26] beschreibt die Alkalisorption für den DKSF-Prozess. Einige der dort gewonnenen Erkenntnisse sind für die Heißgaskorrosion Typ-II (siehe Abs. 2.8) im Dampfkraftwerk ebenfalls von Interesse. Zur Vermeidung der Typ-II Korrosion ist es erstrebenswert, dass keine freien Alkalisulfate in den Belägen auf den Wärmetauschern auftreten. Dies könnte durch „Abfangen“, d.h. Einbindung der Alkalimetallionen Na^+ , K^+ in Gettermaterialien geschehen. Getter sind Verbindungen, die durch Physisorption oder Chemisorption andere Substanzen in die eigene Struktur einbauen [27-29]. Solche Getter müssen temperaturbeständig (bis ca. 1400-1500 °C) sein. Die Einbindungsgeschwindigkeit (Sorptionsrate) soll möglichst hoch, die Freisetzung der Alkalien möglichst irreversibel sein und das Gettermaterial muss eine hohe Aufnahmekapazität mitbringen. Der eigentlich interessante Aspekt beim Dampfkraftwerk ist, dass der Brennstoff Kohle Bestandteile enthält, die potentiell als Alkalisorbentien wirken können [30].

Bei Gettermaterialien bezeichnet man verschiedene Bestandteile nach ihrer Wirkung:

- **Aktive Getterkomponenten, z.B. SiO_2 oder SiO_2 -haltige Mischungen.**
- **Selektive Komponenten, zur Stabilisierung des Getters, z.B. Al_2O_3 , TiO_2 .**
- **Katalytische Bestandteile, die die Sorptionskinetik beeinflussen**

Häufig werden Alumosilikate (z.B. Kaolin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Bauxit, Emathlit, Bentonit) oder Tonerde ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) für die Alkalieinbindung verwendet und sind bis zu einer Betriebstemperatur von 1200 °C gut untersucht [31, 32].

Die Alkaliaufnahme erfolgt entweder über Chemi- oder Physisorption, wobei man unter Chemisorption die Verbindungsbildung versteht, während Physisorption unter Bildung von van-der-Waals-Bindungen einhergeht. Getter mit Aluminiumoxid als Hauptbestandteil physisorbieren dabei eher, während Getter mit überwiegender Anteil an Siliziumdioxid hauptsächlich chemisorbieren, im Rauchgas enthaltener Wasserdampf fördert dabei die Einbindung [33-35].

Der Temperatureinfluss wird kontrovers diskutiert, einige Autoren sehen bei steigender Temperatur eine abnehmende Alkalieinbindung. Andere bezeichnen hohe Temperaturen als förderlich für eine irreversible Einbindung [36-41]. Diese irreversible Alkaliaufnahme wäre ideale Voraussetzung, um den Gehalt an freien Alkalisulfaten innerhalb der Beläge auf den Wärmetauscherflächen zu reduzieren und so die Korrosivität der Beläge und des Rauchgases zu verringern.

2.7 Hochtemperaturkorrosion

Die Hochtemperaturkorrosion [42-45] ist ein chemischer Vorgang, der zu einer Haltbarkeitsverminderung von Werkstoffen führen kann. In Abgrenzung zur wässrigen oder zur Nasskorrosion versteht man unter Hochtemperaturkorrosion die Werkstoffschädigung durch chemische Reaktionen, die bei Abwesenheit eines klassischen Elektrolyten erfolgt. Hohe Temperatur bedeutet in diesem Zusammenhang die Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur von beispielsweise Wasser.

2 STAND DER FORSCHUNG

Im deutschen Sprachgebrauch hat sich der Begriff Hochtemperaturkorrosion etabliert und bedeutet die chemische Reaktion eines Werkstoffes mit verschiedenen reaktiven Spezies. Man unterscheidet vier Grundarten:

- a. **Reaktion mit Sauerstoff – Oxidation**
- b. **mit Kohlenstoff(verbindungen) – Aufkohlung**
- c. **mit Stickstoff – Aufstickung, Nitrierung**
- d. **mit Schwefel(verbindungen) – Aufschwefelung, Sulfidierung**

Daneben, oder als Untergruppe der Aufschwefelung, existiert die im englischen mit dem Begriff *hot corrosion* bezeichnete Heißgaskorrosion. Diese stellt eine Sonderform der Hochtemperaturkorrosion dar und findet in Gegenwart von Salzschnmelzen statt. Im Falle von sulfatischen Salzschnmelzen spricht man von *sulfatinduzierter Heißgaskorrosion*.

Die bei der Hochtemperatur und der Heißgaskorrosion auftretenden chemischen Reaktionen werden mit Hilfe der physikalisch-chemischen Teildisziplinen Thermodynamik und Kinetik untersucht und beschrieben.

2.7.1 Thermodynamik der Hochtemperatur-Korrosion

Die chemische Thermodynamik befasst sich mit Energieumwandlungen bei chemischen Reaktionen [46, 47]. Dabei kommt der Energieform Wärme besondere Bedeutung zu. Durch die Verknüpfung thermodynamischer Größen in Gleichungen und Hauptsätze gestattet sie die Voraussage von Energiebilanzen und die Berechnung der Lage von Gleichgewichten.

Die Oxidation eines Metalls *Me* durch Sauerstoff lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Für diese Reaktion wird das Massenwirkungsgesetz mit der Aktivität a_i des Reaktanden *i*, wie folgt formuliert:

$$k_{eq} = \frac{a(\text{Me}_x \text{ O}_y)}{a^{y/2}(\text{O}_2) \cdot a^x(\text{Me})} \quad \text{Gleichung 8}$$

mit:

k_{eq} : Gleichgewichtskonstante
 a_i : Aktivität des Reaktanden *a*

Die treibende Kraft einer Reaktion ist die Änderung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G_T$. Entscheidend dafür, ob eine Reaktion stattfindet oder sich umkehrt, ist der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Eine Reaktion läuft freiwillig in die Richtung ab, bei der $\Delta_r G_T$ negativ ist. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G_T$ lässt sich nach van 't-Hoff mit der Gleichgewichtskonstanten k_{eq} verknüpfen:

$$\Delta G = \Delta_r G_T + RT \ln k_{eq}$$

mit: $\Delta_r G_T$: freie Reaktionsenthalpie bei Temperatur T [J / mol] Gleichung 9
 ΔG : freie Enthalpie [J / mol]
R: allgemeine Gaskonstante [J/(K mol)]
T: Temperatur [K]

Da im Gleichgewicht $\Delta G=0$ gilt:

$$0 = \Delta_r G_T + RT \ln k_{eq} \quad \text{Gleichung 10}$$

$$\Delta_r G_T = - RT \ln k_{eq}$$

Setzt man das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 8) in die umgeformte van 't-Hoff'sche Gleichung 10 ein, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$\Delta_r G_T = RT \ln a^{y/2}(O_2) \quad \text{Gleichung 11}$$

Hierbei wird zur Vereinfachung ideales Verhalten angenommen, d.h. die an der Reaktion beteiligten Gase verhalten sich ideal und die Feststoffe entsprechen reinen festen Phasen. Durch diese Vereinfachung kann man im Massenwirkungsgesetz (Gleichung 8) die Aktivitäten des Metalls Me und des Metalloxyds Me_xO_y zu eins setzen, die Aktivität von Sauerstoff wird als Partialdruck $p(O_2)$ formuliert und als Zersetzungsdruck der Reaktion (Gleichung 7) bezeichnet:

$$\Delta_r G_T = RT \ln p^{y/2}(O_2) \quad \text{Gleichung 12}$$

Bei Kenntnis von $\Delta_r G_T$ ist $p(O_2)$ durch Gleichung 12 berechenbar, bei Kenntnis von k_{eq} ist $p(O_2)$ aus dem Massenwirkungsgesetz zu berechnen. In Tabellenwerken, z.B. Handbook of Chemistry and Physics, sind $\Delta_r G_T$ und/oder k_{eq} verzeichnet. Mit diesen Werten ist die Berechnung von $p(O_2)$ möglich. Mit Gleichung 12 hat man einen Ausdruck, der es ermöglicht, den Zersetzungsdruck der Redoxreaktion zu berechnen. Der Zersetzungsdruck, auch Dissoziationsdruck oder Bildungsdruck $p(O_2)$ gibt den Sauerstoffpartialdruck an, an dem gerade Gleichgewicht zwischen der Oxidation zum Metalloxid und der Reduktion des Oxids herrscht. Ist im System der tatsächliche Sauerstoffpartialdruck $p^*(O_2) > p(O_2)$ so findet die Oxidation statt, ist $p^*(O_2) < p(O_2)$ so wird das Metalloxid reduziert.

Um einen einfacheren und schnelleren Überblick über die relativen Stabilitäten der Oxide zu erhalten, werden die aus den obigen Gleichungen berechenbaren Werte in Diagrammen dargestellt. Solche Diagramme werden allgemein als thermodynamische Zustandsdiagramme oder als Phasendiagramme bezeichnet. Hier werden zunächst die Phasendiagramme bzw. Zustandsdiagramme betrachtet, die die Zustandsgrößen *Freie Enthalpie* und *Temperatur* bzw. (Partial-)Druck und *Temperatur* verknüpfen.

In Abbildung 9 ist das „Ellingham-Richardson-Diagramm“ für einige Oxide dargestellt. Dieses Zustandsdiagramm zeigt die *Freie Reaktionsenthalpie* der Oxidbildung gegen die *Reaktionstemperatur*. Die Gerade stellt genau das Gleichgewicht dar, in dem die Hinreaktion mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft, wie die Rückreaktion. Infinitesimale Änderungen (Partialdruckänderung, Temperaturänderung) vom

2 STAND DER FORSCHUNG

Gleichgewichtszustand bewirken unmittelbar eine Gleichgewichtsverschiebung, bedingen also aus thermodynamischer Sicht eine Reaktion. Diese Gleichgewichtsgerade teilt die Diagrammfläche in Bereiche auf, in denen jeweils das Produkt (Oxid) bzw. das Edukt (Metall) der Oxidationsreaktion stabil ist. Die Frage, ob die Reaktion stattfindet, ist Gegenstand kinetischer Untersuchungen und kann nicht ausschließlich durch die Thermodynamik beantwortet werden.

Vorteilhaft an diesen Darstellungen ist die direkte Vergleichbarkeit der Oxidstabilitäten. Je kleiner der Zahlenwert für die freie Bildungsenthalpie ist, desto stabiler ist das Oxid. Zur Bestimmung des Zersetzungsdruckes eines Oxides bei gegebener Temperatur T_i in einem Ellingham-Richardson-Diagramm zeichnet man durch den Schnittpunkt der Zustandsgerade des Oxids bei T_i und dem absoluten Nullpunkt der Temperatur eine Gerade. Diese wird bis zur Hilfsskala $p(\text{O}_2)$ verlängert. Den Zersetzungsdruck des betreffenden Oxids liest man auf eben dieser Hilfsachse ab. In der Abbildung 9 ist dies für den Zersetzungsdruck von Cr_2O_3 bei $T_i=1000\text{ °C}$ beispielhaft durchgeführt.

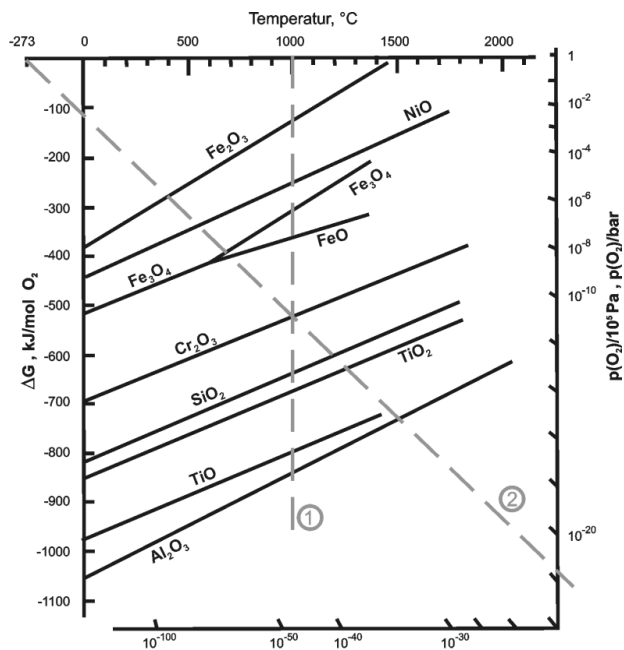


Abbildung 9: Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Oxidbildungsreaktionen (aus [45]).

Ein weiterer Typus eines Zustandsdiagramms (Abbildung 10) trägt den Zersetzungsdruck, wie er aus Gleichung 12 kalkulierbar ist, gegen die Reaktionstemperatur auf. Diese Darstellung zeigt direkt in reziprok-logarithmischer Darstellung die Zersetzungsdrücke von einigen Metall/Metalloxid-Systemen an. Solche Zustandsdiagramme sind besonders geeignet, um die relativen Stabilitäten der in einem gegebenen System in Frage kommenden Oxide zu vergleichen.

Thermodynamik-Rechenprogramme, wie zum Beispiel FactSage® können diese Berechnungen komfortabel durchführen. So liefert beispielsweise das oben bezeichnete Programm folgende Werte für die Oxidation von Chrom mit Sauerstoff bei 1000 °C.

Tabelle 3: Mit FactSage® berechnete Wertetabelle der Reaktion $2\text{Cr} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ bei 1000 °C, Datensatz: FACT

T/°C	$\Delta H / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta V / \text{dm}^3$	$\Delta S / \text{J K}^{-1}$	$\Delta c_p / \text{J K}^{-1}$	k_{eq}
1000	-1110078,2	-798624,8	-1,5669E+02	-244,632	3,692	5,8218E+32

Solche Programme setzen Algorithmen zur Minimierung der freien Enthalpie ΔG ein und verwenden dazu eigene Datensätze. Die durchgeführten thermodynamischen Berechnungen in dieser Arbeit sind mit FactSage® gerechnet.

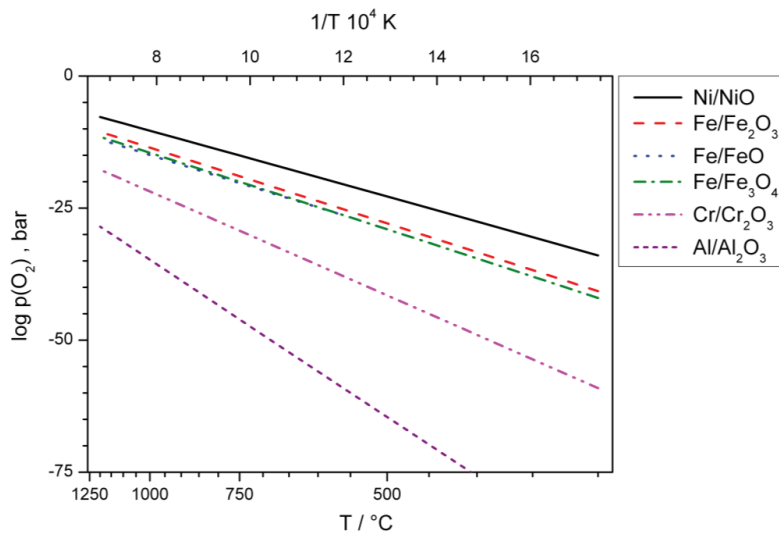


Abbildung 10: Zersetzungsdrücke verschiedener Metall-Metalloxid-Systeme gegen die Temperatur.

2.7.2 Kinetik der Hochtemperatur-Korrosion

Um den Verlauf und den Umsatz einer chemischen Reaktion vollständig vorher zu sagen, reichen thermodynamische Betrachtungen alleine nicht aus. Ob eine Reaktion unter gegebenen Bedingungen tatsächlich unter der Bildung thermodynamisch stabiler Produkte abläuft, hängt noch von weiteren Faktoren wie der Aktivierungsenergie, möglichen Parallelreaktionen, Transportvorgängen und ähnlichem ab. Mit diesen Phänomenen befasst sich das Arbeitsgebiet der Kinetik.

Während man in der Physikalischen Chemie unter dem Begriff Kinetik i.a. die Reaktionskinetik einer definierten Reaktion versteht, wird der Begriff Kinetik in der Hochtemperatur-Korrosionsforschung oft für die zeitliche Veränderung einer Probenmasse in korrosiver Umgebung verwendet. Dies beruht auf der in diesem

2 STAND DER FORSCHUNG

Forschungsgebiet verbreiteten Verwendung der Thermogravimetrie. Hierbei handelt es sich um die Untersuchung und Auswertung der Gesamtkinetik eines komplexen Prozesses, weshalb man in diesem Zusammenhang auch von Schichtbildungskinetik sprechen kann.

Basierend auf den Beobachtungen zu den Masseänderungen wurden Wachstumsgesetze formuliert, die für bestimmte Korrosionsarten charakteristisch sind. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Grenzzesetze für das makroskopische Schichtwachstum bzw. die Masseentwicklung im Verlauf der Korrosion zusammengestellt, die zugehörigen Massekurven über die Zeit zeigt schematisch Abbildung 11. Es handelt sich bei den diskutierten Geschwindigkeitsgesetzen um idealisierte Grenzzesetze, die in der Natur respektive der Anwendung nur selten erfüllt werden. Der reale Verlauf von Korrosionsvorgängen lässt sich aber häufig durch Kombination dieser Grenzzesetze beschreiben.[48]

Tabelle 4: Wichtige Geschwindigkeitsgesetze für die Schichtbildungskinetik (aus [48])

Geschwindigkeitsgesetz	integral	differenziell
linear	$x = k_l t + C$	$\frac{dx}{dt} = k_l$
parabolisch	$x^2 = 2k_p t + C$	$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x}$
paralinear	$x^2 + Ax = k_{pl} t + C$	

Paralineares Wachstum wird bei der Überlagerung eines parabolischen Wachstums mit dem Abdampfen von flüchtigen Komponenten der Probe beobachtet. Aufgrund seines Stellenwertes in der Hochtemperaturkorrosion, z. B. bei Anwesenheit von Chlorverbindungen, wurde es als eigenes Grenzzesetz formuliert [49]. Seiner Charakteristik entsprechend sollte dieses oder ein ähnliches Zeitgesetz auch gefunden werden, sobald es sich um flüchtige Chrom-Verbindungen, etwa $\text{CrO}(\text{OH})_2$ oder CrO_3 handelt.

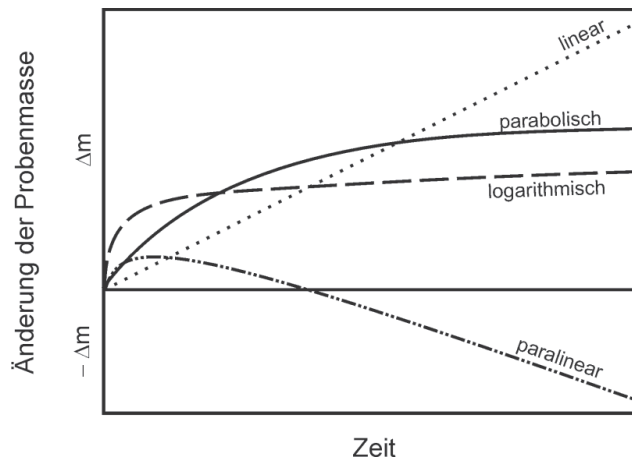


Abbildung 11: Darstellung des Masseverlaufs nach den verschiedenen Geschwindigkeitsgesetzen aus Tabelle 4 (aus [48]).

Lineare Massezunahmen findet man, wenn das reaktive Gas ständig direkten Zugang zum Metall hat. In diesem Fall ist einzig die Bildung des Reaktionsproduktes geschwindigkeitsbestimmend. Antransport der Edukte und Abtransport der Produkte verlaufen deutlich schneller als die eigentliche Reaktion.

Ein Hauptziel der kinetischen Untersuchungen ist es, die zeitliche Veränderung des Gesamtvorganges in Teilschritte auf molekularer Ebene zu zerlegen und diese mithilfe der Reaktionskinetik der Physikalischen Chemie quantitativ zu beschreiben. Dies führt im Idealfall zur Formulierung der wirkenden Reaktionsmechanismen und zeigt mögliche Ansatzpunkte für eine gezielte Korrosionsminimierung auf.

2.7.3 Parabolisches Oxidationsgesetz

Bei Hochtemperaturanwendungen eingesetzte Metalle sollen möglichst nach dem parabolischen Oxidationsgesetz oxidieren. Dieser Vorgang verlangsamt sich, wie aus Abbildung 11 zu entnehmen ist mit fortschreitender Zeit. Die sich bildende Deckschicht schützt im Verlauf der Korrosion das Metall immer besser. Das von C. Wagner (1933) formulierte parabolische Oxidationsgesetz nimmt an, dass sich im Anfangsstadium der Oxidation ein rissfreier, perfekt haftender Oxidfilm gebildet hat. Das weitere Deckschichtwachstum resultiert aus der Diffusion der schichtbildenden Ionen, Sauerstoff- und Metallionen zur Reaktionsschicht.

2 STAND DER FORSCHUNG

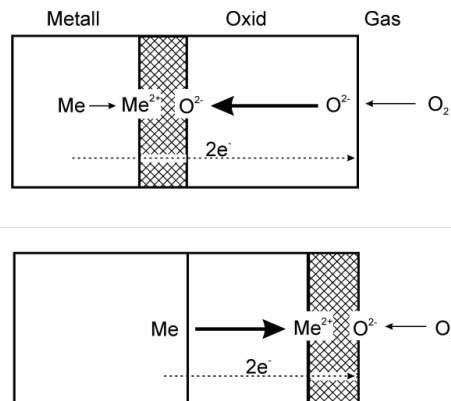


Abbildung 12: Schichtbildung nach Wagner's parabolischem Oxidationsgesetz (aus [45]).

Die Oxidschichtbildung eines Reinmetalls verläuft wie nachfolgend dargestellt: Zunächst diffundieren Sauerstoffmoleküle zur Metalloberfläche und lagern sich auf der Oberfläche ab. In einem weiteren Schritt zerfallen diese O_2 -Moleküle und bilden auf dem Metall eine Schicht adsorbierten Sauerstoffs (O_{ad} -Layer). Es erfolgt die Bildung einer ersten Monolage Metalloxid auf der Oberfläche. Durch weitere Andiffusion und Adsorption bildet sich auf der Metalloxidmonolage eine weitere Schicht adsorbierten Sauerstoffs. Nun diffundieren entweder, im Fall von beispielsweise Nickel- und Chromoxidbildung, Metallionen durch die gebildete Schicht zum O_{ad} -Layer, oder im Fall von Eisen(III)-oxid Sauerstoffatome durch die bereits gebildete Metalloxidschicht. Das vorhandene Metalloxid stellt hierbei eine Diffusionsbarriere dar, die die Reaktion zum Metalloxid umso mehr verlangsamt, je dicker diese Schicht ist. Dieser Diffusionsvorgang ist der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, daher sind drei Fälle zu unterscheiden:

- die Wanderung der Sauerstoffionen durch die Schicht ist schneller als die der Metallionen, die neu hinzukommende Schicht bildet sich an der Phasengrenze Metall|Oxid. Das Oxid wächst nach innen. (siehe Abbildung 12 oben)
- die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen ist größer als die der Sauerstoffionen, die Metallionen durchwandern die Oxidschicht. Das Schichtwachstum erfolgt an der Phasengrenze Oxid|Gas. Diese Schicht wächst nach außen. (Abbildung 12 unten)
- die Beweglichkeit der Elektronen ist langsamer als die beider Ionensorten. Die Schicht wächst entweder nach innen oder nach außen, je nachdem welche Ionensorte schneller wandert.

Die kinetische Geschwindigkeitskonstante zur Deckschichtbildung ist die Oxidationskonstante k_p . Die Ableitung von k_p erfolgt direkt aus dem 1. Fickschen Gesetz, da für das Schichtwachstum die Diffusion maßgeblich ist.

$$\frac{ds}{dt} \sim J = -D \frac{\Delta c}{s}$$

Gleichung 13

In der Gleichung bedeuten J den Materiefluss, ds/dt die Änderung der Schichtdicke mit der Zeit, D ist der Diffusionskoeffizient und $\Delta c/s$ ist der Gradient entlang dem die Diffusion stattfindet. Ersetzt man $-D\Delta c = k^*$, erhält man nach Variablenseparation

$$\frac{ds}{dt} = \frac{k}{s} \Rightarrow s ds = k^* dt$$

Die Integration mit den Randbedingungen $s=0$ zum Zeitpunkt $t=0$ und Schichtbildung $s=s_1$ zum Zeitpunkt $t=t_1$ liefert:

$$\int_0^{s_1} s ds = k^* \int_0^{t_1} dt \Rightarrow \frac{s_1^2}{2} = k^* t_1 \quad \text{Gleichung 14}$$

Zusammenfassung der Konstanten zur parabolischen Oxidbildungskonstanten k_p liefert:

$$s^2 = k_p t \quad \text{Gleichung 15}$$

Da bei Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen oft mit der Methode der Thermogravimetrie gearbeitet wird, ist es sinnvoller die Oxidbildungskonstante auf die Masseänderung pro Fläche $\Delta m/A$ der Probe zu beziehen. Das entspricht:

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = k_p t \quad \text{Gleichung 16}$$

In Abbildung 13 sind die parabolischen Oxidationskonstanten k_p verschiedener Metalloxide gegen die Temperatur aufgetragen, hierbei gilt, je größer der Zahlenwert von k_p ist, desto schneller bildet sich die Oxidschicht. Die Oxidationskonstanten sind aber nicht aus den Bildungsdrücken respektive den Zersetzungsdrücken ableitbar. Die Stabilitätsreihenfolge bei 1000 °C für die Metalloxide von Nickel Chrom und Aluminium ist

instabil < NiO < Cr₂O₃ < Al₂O₃ < stabil

während die Oxidationskonstante folgende Reihung zeigen:

langsam < Al₂O₃ < Cr₂O₃ < NiO < schnell

Hier zeigt sich, dass beispielsweise das sehr stabile Aluminiumoxid im Vergleich mit dem weniger stabilen Nickeloxid deutlich langsamer gebildet wird.

2 STAND DER FORSCHUNG

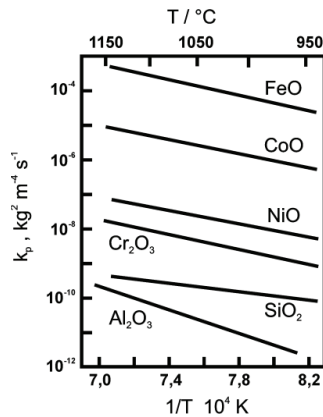


Abbildung 13: Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten k_p einiger Metalle gegen die Temperatur (aus [45]).

Würde man ausschließlich die Werte der freien Bildungsenthalpien der Oxide untereinander vergleichen, erhielte man die umgekehrte Reihung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Das bedeutet, wie bereits in Abs. 2.7.1 ausgeführt, dass die Thermodynamik alleine ebenso wenig wie die Kinetik für sich in der Lage ist ein korrodierendes System so zu beschreiben, dass Voraussagen zu dessen Verhalten möglich sind.

In der Literatur findet man für ein schichtbildendes Oxid zum Teil deutlich verschiedene Oxidationskonstanten (siehe Abbildung 14), diese bedeuten also keine Konstante in dem Sinn, dass unter allen Bedingungen für ein Metall die Oxidationsgeschwindigkeiten immer gleich sind. Vielmehr beobachtet man eine Variation der k_p -Werte um zwei Größenordnungen bei einer Sorte Schichtbildner und gleicher Temperatur. Die Diffusions- und damit die Reaktionsgeschwindigkeiten hängen außer von der Temperatur und der wandernden Ionensorte auch noch von der Umgebung ab, in der der Diffusionsprozess stattfindet. Die schichtbildenden Ionen wandern durch das Material innerhalb des Kornes, entlang von Fehlstellen und entlang von Korngrenzen mit z.T. deutlich unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeit.

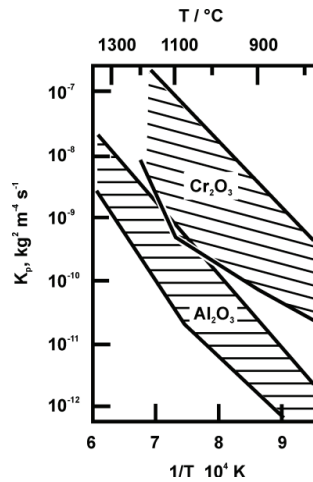


Abbildung 14: Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten k_p von Chrom und Aluminium als Streubänder gegen die Temperatur (aus [45], [50]).

Als Diffusionsumgebung kann man grob das Material in seinen verschiedenen Ausprägungen, z.B. die Anzahl an Fehlstellen, die mittlere Korngröße, usw. und damit die Anzahl der Diffusionswege zur Oberfläche entlang der Fehlstellen und Korngrenzen, auffassen. Diese Effekte werden beispielsweise beim Shot-Peening⁵-Prozess in leicht abgewandelter Form ausgenutzt, um durch Einbringen von zusätzlichen Fehlstellen in Form von plastischer Verformung zusätzliche Diffusionswege zu generieren.

2.7.4 Oxidation bei Legierungen

In Abbildung 15 ist schematisch der Oxidationsvorgang für eine Nickel-Legierung mit wenig Chrom dargestellt. Zu Beginn oxidiert hauptsächlich das Nickel und bildet mit der Zeit eine Oxidschicht aus NiO aus. An der Ordinate ist der prinzipielle Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes aufgetragen. In Luft liegt ein Partialdruck von $p(\text{O}_2)=0,2$ bar vor, dieser ist ausreichend um eine Deckschicht zu bilden (siehe Abbildung 10). An Punkt (3) liegt nur noch der Partialdruck Sauerstoff vor, der der Aktivität des in der Legierung gelösten Sauerstoffs entspricht. Innerhalb des Oxids wird $p(\text{O}_2)$ immer kleiner, bis an Punkt (2) der Zersetzungsdruck von NiO erreicht ist und die weitere Oxidation von Nickel nicht mehr stattfinden kann. Der Dissoziationsdruck von Cr_2O_3 ist um einiges kleiner, so dass nur noch Chrom oxidiert werden kann. Die Menge an zur Verfügung stehendem Chrom reicht nicht zur Bildung einer geschlossenen Schicht aus.

⁵ **Shot-Peening (Kugelstrahlen)** bezeichnet ein Verfahren, das ähnlich wie Sandstrahlen eingesetzt wird, die Werkstückoberfläche wird hierbei mit kleinen Metallkugeln oder Keramikpartikeln beschossen. Das Ziel ist aber im Gegensatz zum Sandstrahlen kein abrasiver Abtrag, sondern das Einbringen von oberflächlichen, plastischen Verformungen. Hierdurch sollen zusätzlich potentielle Diffusionswege erzeugt werden und die Lebensdauer bei dynamischer Belastung erhöht werden

2 STAND DER FORSCHUNG

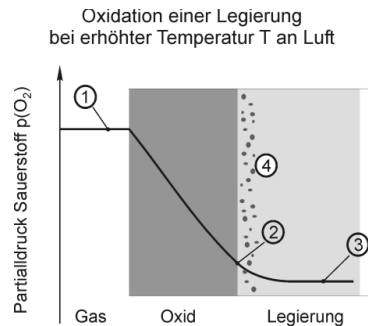


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Oxidation einer Legierung (z.B. Nickel plus wenig Chrom) an Luft.
[43]

In Abbildung 16 ist schematisch der Oxidationsvorgang für eine Nickel-Chrom-Legierung mit hohem Chromgehalt dargestellt. Zu Beginn der Oxidation entstehen sowohl NiO als auch Cr₂O₃. Bei ausreichend hoher Konzentration wachsen die Ausscheidungen zu einer geschlossenen Schicht zusammen. Punkt (2) entspricht dem Zersetzungsdruck von NiO, Punkt (3) von Cr₂O₃. Ist der Dissoziationsdruck von NiO erreicht (Punkt 2), so bildet sich entsprechend Abbildung 9 und Abbildung 10 nur noch Cr₂O₃, dieser Vorgang wird als Innere Oxidation (Punkt 4) bezeichnet.

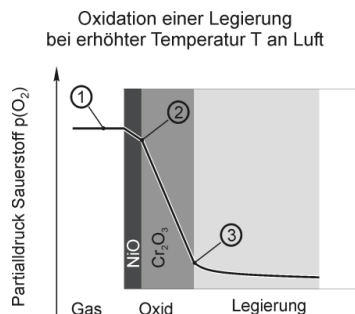


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Oxidation einer Legierung (z.B. Nickel plus viel Chrom) an Luft.
[43]

2.7.4.1 schützende Deckschichten

Für technische Anwendungen können verschiedene Materialien zur Auswahl stehen. Der Konstrukteur kann als zusätzliches Kriterium den einzusetzenden Werkstoff nach seinem bevorzugten Schichtbildner und der Einsatztemperatur auswählen. Als grobe Richtlinie hat sich folgende Reihung bewährt.

T < 500 °C	500 °C < T < 800 °C	800 °C < T < 1000 °C	T > 1000 °C
Fe ₂ O ₃	(Fe,Cr) ₂ O ₃ , Chromeisenstein-Spinell, Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

2.8 Heißgaskorrosion

Bei Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen bildet sich im Abgas bzw. Rauchgas $SO_{2,g}$ und $SO_{3,g}$. Diese beiden Spezies stehen nach



miteinander im Gleichgewicht. Bei Temperaturen über etwa 750 – 800 °C dominiert SO_2 . Die Bildung von SO_3 erfolgt, obwohl thermodynamisch stabiler als SO_2 , vorwiegend katalytisch und findet auf Metalloxid-Oberflächen statt (siehe Schwefelsäureherstellung). Da die Verweilzeiten auf Grund des immensen Durchsatzes an Brennstoff bei Verbrennungsanlagen extrem kurz sind, findet die Aufoxidation zu Schwefeltrioxid kaum statt. Man findet in den Rauchgasen von Verbrennungsanlagen deutlich weniger SO_3 als thermodynamisch zu erwarten ist.

Sind die Verweilzeiten ausreichend lang, so kann in Poren und Hohlräumen der Beläge eine nennenswerte Umwandlung zu SO_3 stattfinden. Voraussetzung ist, dass eine ausreichende Menge katalytisch aktiver Substanzen (Eisenoxide oder auch SiO_2) zur Verfügung steht (siehe Abs. 2.5).

Sobald im Rauchgas der SO_3 -Gehalt genügend groß ist, so bilden sich nach folgenden Teilreaktionen

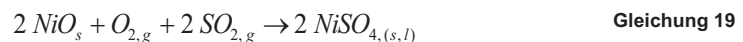


bzw. der Summenreaktion



Sulfate aus den Legierungsmetalloxiden.

Die thermodynamisch ebenfalls mögliche Reaktion



ist als Reaktion von mehr als zwei Molekülen miteinander und starker Entropieabnahme zu vernachlässigen. In Abbildung 17 sind die freien Reaktionsenthalpien für die Bildung von $NiSO_4$ nach Gleichung 18 und Gleichung 19 gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Der Auftragung ist zu entnehmen, dass der Entropieverlust der Reaktion von NiO mit SO_3 deutlich niedriger ist als für die Reaktion mit SO_2 und O_2 .

2 STAND DER FORSCHUNG

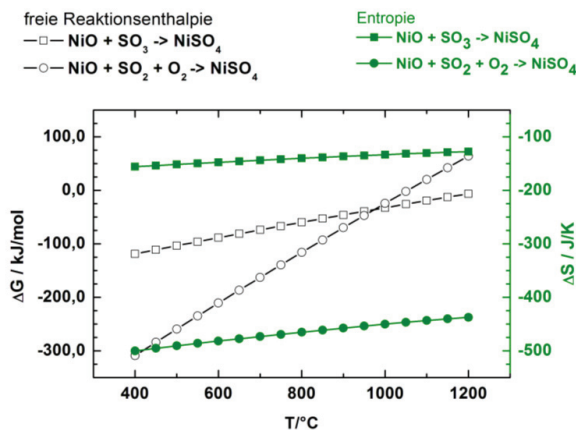


Abbildung 17: Auftragung der freien Reaktionsenthalpien und Entropien für die Reaktionen nach Gleichung 18 und Gleichung 19.

Diese Reaktionsfolge wird als „saurer Aufschluss“ bezeichnet, da in ihrem Verlauf die Lewis-Säure Ni²⁺, die hier als Elektronenakzeptor fungiert, gebildet wird. Für die Legierungselementoxide Al₂O₃, Cr₂O₃ und CoO ist Gleichung 18 analog formulierbar. Die Sulfatbildung mit Cr₂O₃ bzw. Al₂O₃ findet bei den üblichen SO₃-Partialdrücken in den Rauchgasen so gut wie nicht statt, aus Cobalt- und Nickeloxid können sich die entsprechenden Sulfate bilden (siehe Abbildung 18). Die Berechnung des mindest Partialdrucks p(SO₃) erfolgt nach Gleichung 20 und Gleichung 21 und den aus FactSage® (Modul **Reaction**) ermittelten freien Reaktionsenthalpien.

$$\text{Me}_2\text{O}_3: \quad p(\text{SO}_3) = \sqrt[3]{\frac{1}{\exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right)}} \quad \text{Gleichung 20}$$

$$\text{MeO}: \quad p(\text{SO}_3) = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right)} \quad \text{Gleichung 21}$$

Tritt neben dem Legierungsmetallsulfat zusätzlich Na₂SO_{4(s,l)} auf, welches sich bei vorliegen von Na-reichen Brennstoffen nach



bildet, so besteht die Möglichkeit, dass sich ein niedrig schmelzendes Eutektikum aus Na₂SO₄ und vorhandenem Legierungsmetallsulfat bildet.

Tabelle 2: Schmelzpunkte der Alkali- und Erdalkalisulfate (Na, K, Mg und Ca)

	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄
Schmp. °C	884	1069	1127	1460

Tabelle 5: Schmelzpunkte der Eutektika mit Na₂SO₄

Schmp. °C	Na ₂ SO ₄				
	CoSO ₄	MgSO ₄	NiSO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
	565	668	671	830	913

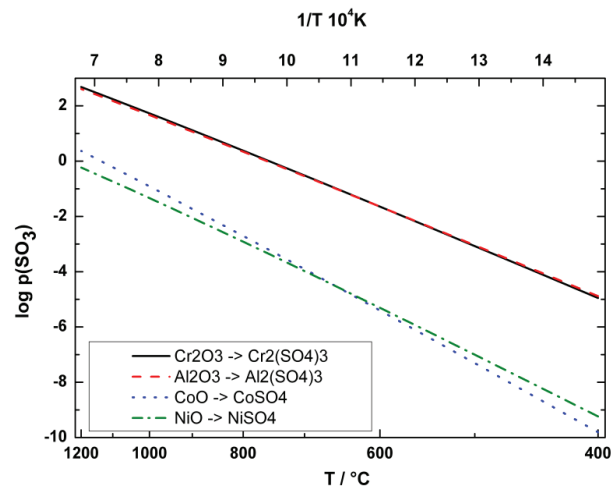


Abbildung 18: Berechnete mindest Partialdrücke $p(\text{SO}_3)$ zur Bildung der Legierungsmetallsulfate aus den Oxiden.

Solange eine dichte Cr₂O₃- oder Al₂O₃-Deckschicht vorhanden ist, erweisen sich solche Systeme als weitgehend resistent gegen Heißgaskorrosion. Bilden sich aber nach einer Inkubationszeit flüssige Beläge aus Natriumsulfat (aus dem Brennstoff) und Anteilen von Legierungsmetallsulfat, z.B. NiSO₄, so kann die Schutzwirkung der Cr₂O₃- oder Al₂O₃-Deckschicht aufgehoben sein. Die Oxidschichtzerstörung kann in einer Aufschlussreaktion entsprechend Gleichung 18 stattfinden. Die geschmolzenen Sulfatbeläge lösen die ansonsten schützende Oxidschicht auf.

2 STAND DER FORSCHUNG

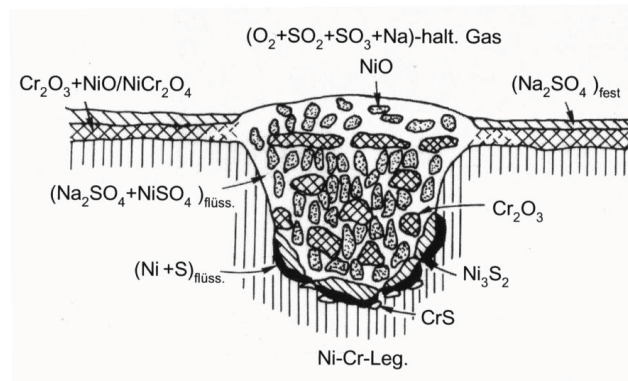
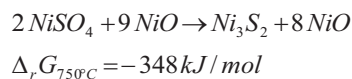


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Mechanismus der Heißgaskorrosion Typ-II [51].

Da sich zunächst kritische Bedingungen einstellen müssen (die schmelzflüssigen Beläge müssen sich zunächst agglomerieren), ist diese Korrosionsform meist lokal begrenzt und tritt daher erst nach einer Mindest-Inkubationszeit auf.

In Abbildung 19 ist das Anfangsstadium der Heißgaskorrosion Typ-II schematisch dargestellt. Sobald die schützende Cr_2O_3 -Schicht lokal aufgeschlossen ist, hat die Salzschnmelze Kontakt zur Legierung. Schwefeltrioxid und Sauerstoff diffundieren durch die Salzschnmelze und bilden mit Nickel und Chrom die betreffenden Oxide und Sulfide.



Gleichung 23

Die Diffusion durch die Salzschnmelze ist erheblich schneller und damit schreitet die weitere Korrosion äußerst schnell voran. Die bei Heißgaskorrosion Typ-II vermutlich zunächst gebildeten Nickelsulfide werden unter großem Energiegewinn $\Delta_r G$ zu Chromsulfiden umgesetzt. Beispiele in Tabelle 6.

Tabelle 6: Energiegewinn für die Bildung von 1 mol Cr_2S_3 aus verschiedenen Nickelsulfiden bei 750 °C

	$\Delta_r G_{750^\circ\text{C}} / \text{kJ mol}^{-1}$
$\frac{3}{2} \text{NiS}_2 + 2 \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3 + \frac{3}{2} \text{Ni}$	-177,301
$3 \text{NiS} + 2 \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3 + 3 \text{Ni}$	-93,345
$\frac{3}{2} \text{Ni}_3\text{S}_2 + 2 \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3 + \frac{9}{2} \text{Ni}$	-26,751

Diese Reaktionen verlaufen deshalb mit erheblichem Energiegewinn, da die Bildungsenthalpie von Cr_2S_3 im Temperaturintervall $400^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$ deutlich niedriger ist, als die Bildungsenthalpien der möglichen Nickelsulfide (siehe Abbildung 20).

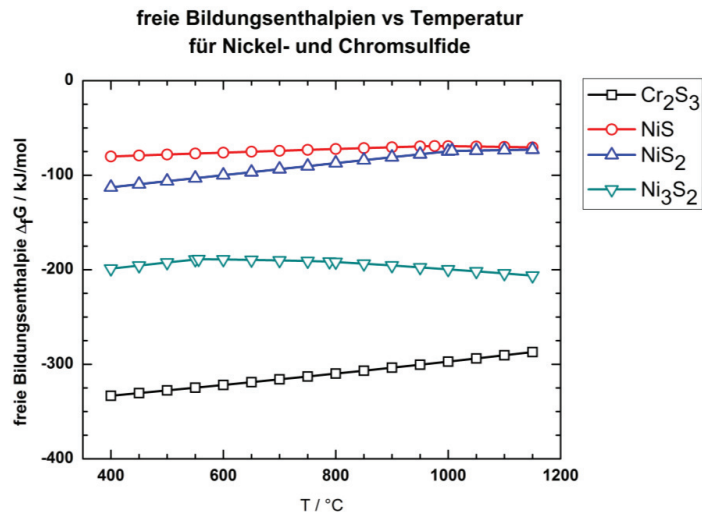


Abbildung 20: Auftragung der freien Bildungsenthalpie $\Delta_f G$ der Nickel- und Chromsulfide gegen die Temperatur.

Die Umsetzungen nach Tabelle 6 dürften der Grund sein, dass in metallographischen Nachuntersuchungen von Typ-II korrodierten Proben mit bspw. dem Rasterelektronenmikroskop fast ausschließlich Chromsulfide detektierbar sind.

2.8.1 Literaturüberblick Heißgaskorrosion Typ-II

Häufig finden Untersuchungen zur Heißgaskorrosion Typ-II (Überblick Typ-II z. B. in [52-59]) unter synthetischen Belägen statt und sind Teil von Qualifikationstests für Werkstoffe, die im Kohlekraftwerk zum Einsatz kommen sollen. Aufgrund der fehlenden Relevanz für die hier vorliegende Arbeit werden Untersuchungen, die sich nicht mit Nickelbasislegierungen befassen, nicht diskutiert. Diese Arbeiten beschreiben im Wesentlichen alle eine Mischung der Alkalisulfate Na_2SO_4 und K_2SO_4 im Verhältnis 1:1 und stumpfen diese durch eine zweite Mischung aus Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 im Verhältnis 1:1:1 ab. Das Mischungsverhältnis der alkalisulfatischen zu der oxidischen Mischung variiert in engen Grenzen von 5 %-Sulfat bis 10 %-Sulfat. Die Experimente werden mit synthetischen Rauchgasen 15 % CO_2 , 3,5 % O_2 , 0,25 % SO_2 , Rest N_2 durchgeführt.

P. Castello et al [60, 61] finden mit den oben angegebenen Belägen deutliche Unterschiede bei der Korrosionsanfälligkeit der Werkstoffe und erklären dies anhand des Chromgehaltes, der bei Vorhandensein von korrosiven Belägen, d.h. bei Anwesenheit von Alkalisulfaten, nicht unter 25 % betragen soll. Bei Untersuchungen ohne Beläge finden die Autoren keinen direkten Zusammenhang zwischen Wandstärkenverlust und dem Chromgehalt der Legierungen.

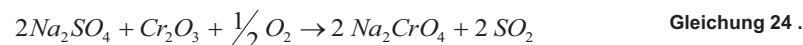
B. Baker und G. Smith [62] und ebenfalls B. Baker [63] fassen die Ergebnisse eigener Untersuchungen und die Studien anderer Gruppen zusammen. Untersucht werden Nickelbasislegierungen, verschiedene

2 STAND DER FORSCHUNG

Schmelzen von Alloy 740 sowie Alloy 263 und Alloy 617. Die Beläge werden als Suspension auf die Probenkörper aufgebracht und nach Entfernen lockerer, abgeplatzter Reaktionsprodukte nach 500, 1000, 2000 und 4000 h erneuert. Die Proben werden bei dieser Prozedur thermozykliert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fassen sich wie folgt zusammen. Man findet eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem Chromgehalt der Legierung und dem Wandstärkenverlust. Chromgehalte über 25 – 30 % verbessern das Korrosionsverhalten nicht mehr.

U. Brill [64] erklärt die schlechteren Korrosionseigenschaften von Nickellegierungen mit geringen Molybdängehalten anhand der sich, bei homogener Lösung von Molybdänoxid in Nickeloxid bildenden großen Kationenleerstellenzahl. Damit stützt er die Untersuchungen von Baker und Smith, die bei vergleichenden Untersuchungen des Werkstoffs Alloy 740 (vier Schmelzen) mit Alloy 740 + 6 % Molybdän (zwei Schmelzen) herausarbeiten, dass der Molybdängehalt von 6 % die Korrosionseigenschaften signifikant verschlechtert.

Die Gruppe Zhao, Xie und Smith [65] variiert die Untersuchungsbedingungen und bestreicht die Proben mit einer Natriumsulfat-Suspension mit einer Bedeckung von 3 mg/cm². Die Auslagerungsversuche finden an Luft statt. Die Proben werden in regelmäßigen Abständen gewogen. Es werden gelbe Chromatablagerungen an den Wänden der verwendeten Quarzschiffchen gefunden. Diese Aufoxidation von Chrom(III)-oxid zu Chromat erfolgt nach



Des weiteren geben die Autoren eine parabolische Oxidationskonstante von $k_p = 3,38 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ an. Die gebildete Oxidschicht hat eine Dicke von 2 μm .

In späteren Veröffentlichungen untersuchten Zhao et al [66] ebenfalls den Werkstoff Alloy 740 in den oben genannten Standardmedien und finden nach 1984 h bzw. 5008 h eine Korrosionsmorphologie mit fingerartigen Einwachsungen und diskrete interne Sulfidierung. Die angegebenen mittleren Materialverluste betragen 8,89 μm nach 1984 h und 19,37 μm nach 5008 h. Mit EDX- und XRD-Untersuchungen identifizieren die Autoren die Spinelle CoCr_2O_4 , $\text{Fe}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ und NiCr_2O_4 .

2.9 Elektrochemisches Entzundern

Bei eigenen Untersuchungen an austenitischen Wärmetauscherwerkstoffen, im Rahmen des Cooretect-Projekts „Grundlegende Untersuchungen zur Belagsbildung und Korrosion von neuen Werkstoffen im 700 °C-Dampfkraftwerk“ hat sich gezeigt, dass die bei kinetischen Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion häufig verwendete Thermowaage nicht anwendbar ist. Das liegt hauptsächlich am verwendeten korrosiven Medium, Asche und Rauchgas. Kinetische Untersuchungen können nur dann sinnvoll durchgeführt werden, wenn sichergestellt ist, dass ausschließlich die zu untersuchenden Reaktionen stattfinden [46, 47]. Im Fall von Auslagerungsversuchen mit Belägen und Rauchgasen werden Reaktionen, inklusive der zugehörigen Masseumsätze, von Belag mit dem Rauchgas stattfinden. Diese Reaktionen sind für die hier vorliegende Arbeit gewünscht, würden aber die Messungen mit der Thermowaage verfälschen. Deshalb wird nach einer

Möglichkeit gesucht, diese Nebenreaktionen auszuschließen und trotzdem die Reaktionsumsätze zu quantifizieren. Das ausgewählte Verfahren ist, das aus der industriellen Stahlherstellung im wesentlichen bekannte Beizverfahren, adaptiert auf die hier untersuchten Nickelbasislegierungen.

Beim industriellen Beizen von nichtrostenden Cr- und Cr-Ni-Stählen wird bevorzugt mit Säuren gearbeitet. Die bei Wärmebehandlung gebildete Zunderschicht lässt sich schlecht entfernen, da Chrom äußerst beständige Oxide bildet, die sich in Säuren nur sehr langsam lösen. Bei mechanisch beschädigten Oxidschichten wird die Beizwirkung beschleunigt, da die Beize an die Legierungsmatrix gelangt und die obersten Lagen des Werkstoffs auflöst. Hierdurch verliert der Zunder die Haftung zum Werkstoff und platzt ab [67].

Beizsäuren mit Halogenwasserstoff sind geeignet, die Passivschichten von Cr₂O₃-bildenden Legierungen und ebenso die Oxidschichten derselben, sowohl durch Komplexbildung der Cr(III)-Ionen aus der Oxidschicht, als auch durch Oxidation der schichtbildenden Ionen aufzulösen. Da Halogenide Lochkorrosion mit z.T. erheblichen Korrosionsraten auslösen [68], die das Beizergebnis stören, versucht die Industrie seit einiger Zeit den bei Beizprozessen verwendeten Halogenwasserstoff, meist HF in HNO₃, durch einfacher handhabbare und nicht toxische Mineralsäuren zu ersetzen. Aus diesem Grund ist die Entzunderung von chromhaltigen Eisenbasislegierungen und Nickellegierungen Thema sowohl in der elektrochemischen Forschung, als auch in der Hüttenkunde [69-73].

1973 haben Beetge und Robinson [74] die Schichtentfernung auf 26Cr-6Ni-Stählen anodisch, kathodisch, kombiniert anodisch – kathodisch, sowie in verschiedenen Elektrolyten untersucht. Das Beizverfahren, alternierend anodische und kathodische Elektrolyse ($\pm i = 1 \text{ A/cm}^2$), 200 g/L NaOH – 5-Molare-Natronlauge, liefert hierbei das beste Ergebnis. Die Angriffsintensität auf den Grundwerkstoff ist bei diesem Verfahren minimal, der relative Masseverlust der Probe beträgt nur 0,21 %. Da unter Abwesenheit von Halogenen gebeizt wurde, ist die Werkstoffoberfläche in optisch ansprechendem Zustand.

Zadgorska, Bauer und Nickel untersuchten 1983 [75] die anodische Entzunderung verschiedener Nickel- und Eisenbasislegierungen (Inconel 617, Hastelloy X, Incoloy 800H) in sauren Elektrolyten (53 Vol-% H₃PO₄, 41 Vol-% H₂SO₄, 6 Vol-% H₂O), die untersuchten Legierungen wurden unter verschiedenen Bedingungen (Luft, 1500 bis 3000 h, 900 °C) oxidiert. Die anodische Stromdichte betrug 4 A/dm² (40 mA/cm²), die Elektrolysezeit betrug 1 bis 6 Stunden. Bei dieser Prozedur wurde die Deckschicht fast vollständig entfernt, es verblieben nur geringe Reste innerer Oxidation.

Horstenkamp [76] entwickelte die oben angesprochenen Verfahren zur Verwendung an chromhaltigen Nickelbasislegierungen (Ni25Cr und Alloy 617) bedeutend weiter. Er kombinierte die alternierend (kathodische – anodische) galvanostatische Entzunderung (siehe [74]) mit einer mechanischen Beschädigung der Oxidschicht durch Elektrostriktion (siehe Abbildung 21). Diese durch schnelle Potentialwechsel induzierte mechanische Spannung innerhalb eines Oxids, führt zu Rissen (Teilbild b) und Risswachstum (c) in der Passivschicht, die dem Elektrolyten direkten Zugang zur Legierungsmatrix bieten [77-79]. Infolge dessen wird selektiv die oberste Werkstofflage (gestrichelte Linie in Teilbild d) an der Phasengrenze Metall|Oxid durch Oxidation aufgelöst, die Deckschicht verliert die Haftung zum Werkstoff und

2 STAND DER FORSCHUNG

platzt in fitterartigen Spänen bzw. Blättchen ab. Die Verluste an Grundmaterial sind hierbei dennoch minimal.

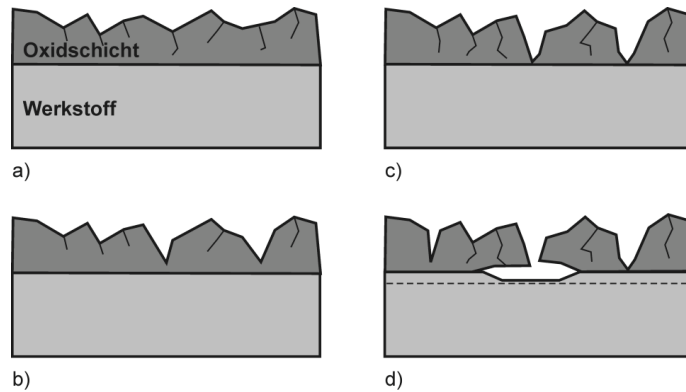
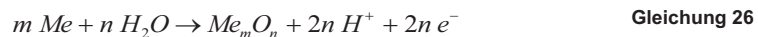
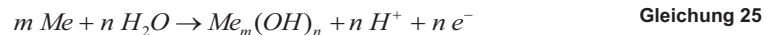


Abbildung 21: Modellvorstellung zur elektrochemischen Entzunderung.

2.9.1 Elektrochemische Grundlagen – Beizen – Entzundern

Durch elektrolytische Oxidschichtbildung, als Abgrenzung zur thermischen Oxidation, nach den allgemeinen Reaktionsgleichungen



kommt es bei passivierbaren Metallen zur Bildung einer schützenden Passivschicht [80]. Ausgehend von einer unbedeckten Elektrode ist der erste Schritt der Oxidbildung die Chemisorption einer Sauerstoff- und/oder Hydroxidschicht, die durch Platzwechselreaktionen eine monomolekulare Oxid-/Hydroxidschicht bildet. Die weitere Passivierung bedingt mindestens einen Durchtritt der Sauerstoffionen durch die Phasengrenze Oxidschicht-Elektrolyt. Der hierzu notwendige Innttransport im Festkörper erfolgt bei elektrochemischer Präparation entlang des Gradienten des elektrischen Feldes mit Feldstärken in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 V/cm und wird als (Elektro-)Migration bezeichnet [81]. Die anodische Stromdichte sinkt, wenn ein derartig gebildetes Passivoxid vorhanden ist, auf einen Bruchteil der Auflösungsstromdichte, den Reststrom oder den Passivstrom ab. Bei weiterer Erhöhung des Potentials steigt die Stromdichte nicht mehr weiter an, das Metall ist durch die Deckschicht vor weiterem korrosivem Angriff geschützt bzw. passiviert, indem es das Metall vom korrosivem Medium trennt. Die Dicken dieser Passivschichten liegen nach Untersuchungen von Vetter [81] auf Eisen bei wenigen Nanometern. Chrom-Eisenlegierungen haben bei vergleichbaren Passivierungsbedingungen dünnere Passivschichten. Ist die Passivschicht ein Halbleiter (z.B. Fe, Cr und FeCr-Legierungen), so ist das Schichtwachstum auf wenige Nanometer begrenzt.

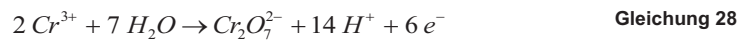
2.9.2 Beizen – Entzundern durch Oxidation zu löslichen Ionen

Erst im Transpassiv-Bereich steigt die Stromdichte wieder an, hier ist keine neu einsetzende Metallauflösung, sondern die Sauerstoffentwicklung



als Grund zu nennen.

Bei chromhaltigen Legierungen findet man den Transpassiv-Bereich unterteilt in die o.a. Sauerstoffentwicklung bei ca. 1,4 V - 1,5 V gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) und die pH-abhängige Oxidation von Cr(III) zu löslichem Dichromat bei etwa 1,3 V.⁶



Aus Abbildung 22 ist zu entnehmen, dass ein hoher Chromgehalt die Stromdichte im Aktiv- und Passiv-Bereich vermindert und gleichzeitig das Passivierungspotential absenkt.

Der Passiv-Bereich der Chrom-Stähle ist vor allem durch seine äußerst geringen, nahezu potentialunabhängigen Stromdichten im niedrigen μA -Bereich und den daraus resultierenden kleinen Materialabträgen gekennzeichnet. Im Transpassiv-Bereich ist der hohe Chromgehalt einer Legierung verantwortlich für die höheren Stromdichten, hervorgerufen durch die Dichromatbildung.

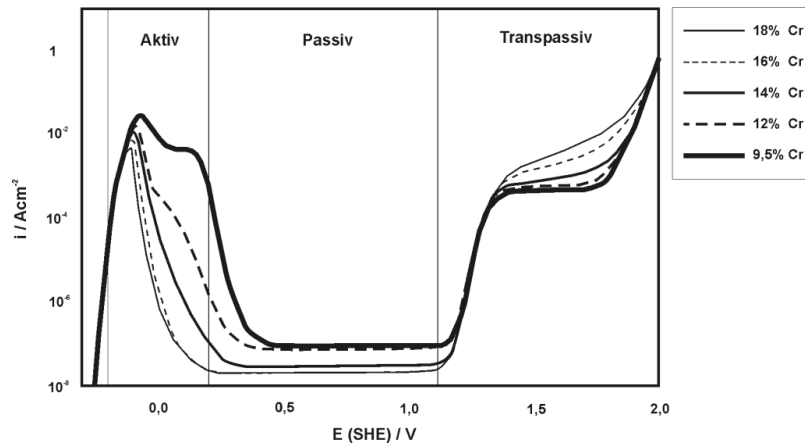


Abbildung 22: Stromdichte-Potentialkurven für Eisen-Chrom-Legierungen in 10%iger Schwefelsäure zur Verdeutlichung des Cr-Einflusses auf die Stromdichte-Potentialkurven von CrFe-Legierungen. [82]

⁶ Die hier angegebenen Potentiale beziehen sich auf Abbildung 22 und sind von der Legierungszusammensetzung und des verwendeten Elektrolyten abhängig. Die genaue Lage des Potentials, bei dem die Sauerstoffentwicklung einsetzt ist in Stromdichte-Potentialkurven von Chromstählen nicht direkt erkennbar. Die Stromdichten der Dichromat- und Sauerstoffentwicklung überlagern sich hier, so dass das angegebene Potential durch Extrapolation auf Stromdichte 0 erhalten wird.

2 STAND DER FORSCHUNG

Auf die Eigenschaften einzelner Legierungselemente soll hier nicht eingegangen werden, wesentliches erschließt sich aus der Abbildung 23 [83]. So ist beispielsweise das Element Nickel in der Lage, die Auflösungsstromdichte im Aktiv-, Passiv- und im Transpassiv-Bereich zu erniedrigen. Das Legierungselement Chrom reduziert durch Bildung einer geschlossenen, elektrochemisch generierten Chrom(III)-oxidschicht die Passivstromdichte auf eine Größenordnung von etwa 10^{-7} bis 10^{-6} A/cm² und schützt damit die Legierung, auch im Beizprozess, vor weiterer Auflösung. Damit reduziert sich der Materialabtrag nach dem Abplatzen der thermischen Oxidschicht fast vollständig.

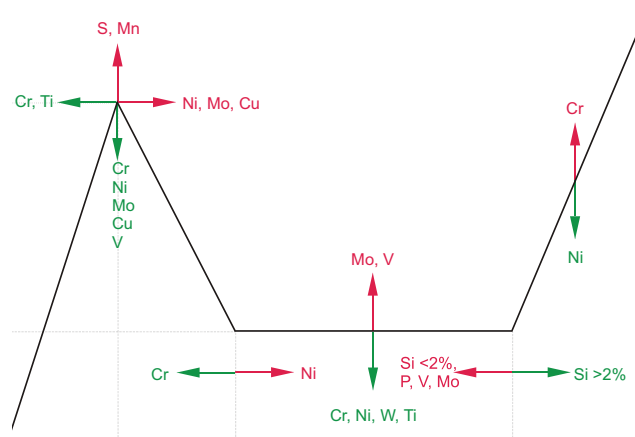


Abbildung 23: Einfluss der Legierungselemente auf die, hier stark vereinfachte, Stromdichte-Potential-Kurve nichtrostender Stähle in Säuren [83].

2.9.3 Mechanisches Entfernen der Oxidschicht

Üblicherweise versucht man, wie oben dargelegt, die Oxidschicht durch Säurereaktion, elektrochemisch oder durch eine Kombination der beiden Verfahren zu entfernen. Die Arbeitsgruppe Coad, et al. [84] versuchte über mechanischen Stress die Oxidschicht im Ganzen vom Werkstoff abzuheben.

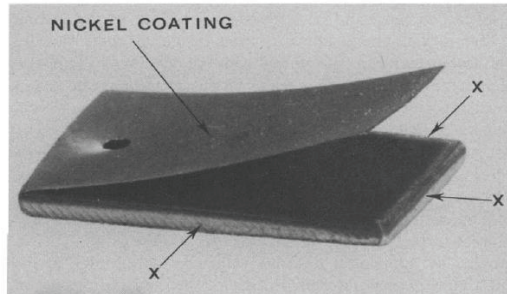


Abbildung 24: Abheben der Nickelbeschichtung nach Anschleifen der Kanten, aus [84].

Hierzu wurde auf einer über mehrere Tage bei 500 °C in CO₂ oxidierten Probe, gebildete Schichtdicke etwa 50 µm, bei ebenfalls erhöhter Temperatur (500 °C) Nickel aufgedampft. Nach Abkühlung der bedampften Probe, wurde an den Ränder des Probenkörpers, in Abbildung 24 mit x markiert, die Nickelbeschichtung weggeschliffen. Die Oxidschicht hob sich infolge der unterschiedlichen Eigenspannungen, Nickelschicht – Oxidschicht, vom Werkstoff ab.

3 Experimentelles

3.1 Probenmaterial

Die Probenstücke sind Rohre, wie sie auch für die Wärmetauscher vorgesehen sind. Das verwendete Probenmaterial wird von Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes – Werkstoff Alloy 263 ($\varnothing_{\text{außen}}=38$ mm, Stärke 6,3 mm), Mannesmann DMV Stainless – Alloy 617 (mod.) ($\varnothing_{\text{außen}}=38$ mm, Stärke 6,3 mm) und von Special Metals Wiggins Limited – Alloy 740 ($\varnothing_{\text{außen}}=38$ mm, Stärke 8,8 mm) geliefert. Die Produktzusammensetzung ist in Tabelle 7 verzeichnet.

Tabelle 7: Zusammensetzung (Masse-%) der Werkstoffe Alloy 263, 617 and 740 (* Werte in ppm)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Fe	Al	Pb	Ti	Ni
Alloy 263	0,05	0,09	0,15	0,002	0,002	20,0	5,90	19,80	0,44	0,45		2,1	Rest
Alloy 617	0,07	0,11	0,09	0,007	0,002	21,93	8,59	11,60	1,05	1,14	0,0002	0,44	Rest
Alloy 740	0,03	0,51	0,29	<0,005	<0,001	24,55	0,50	20,1	0,24	0,93	0,9*	1,77	Rest

	Ag	B	Bi	Cu	Nb	V	Zn	Zr
Alloy 740	0,1*	0,003	<0,1*	<0,01	2,0	0,01	2,5*	0,022

3.1.1 Metallographische Probennachbereitung

Die Proben für die metallographischen Untersuchungen werden in kaltaushärtender Einbettmasse platziert. Dabei wird versucht die Beläge soweit als möglich zu erhalten. Auf eine Einbettung in galvanisch abgeschiedenem Nickel zur Kontrasterhöhung bei bildgebenden Untersuchungen wird verzichtet. Das abgeschiedene Nickel könnte in die Oxidschicht einwandern und würde somit die EDX-Analysen der Proben durch äußere Erhöhung des Nickelgehaltes verfälschen. Eine ansonsten mögliche Verkupferung steht nicht zur Verfügung.

Die anschließende Schleif- und Polierprozedur ist ein Standardverfahren zur Präparation von Eisen- als auch Nickellegierungen. Zunächst wird mit SiC-Schleifpapier der Körnungen (120, 240, 400, 800, 1200) die Probenoberfläche geglättet. Anschließend wird mit Diamantsuspension (3 μm und 1 μm) poliert. Die abschließende Feinpolitur erfolgt mit basischer SiO_2 -Suspension.

3 EXPERIMENTELLES

3.2 Korrosive Medien

3.2.1 Synthetische Aschen

Für die Auslagerungsversuche unter Belägen werden synthetische, aus Reinchemikalien gemischte Aschen dargestellt, weil so sicher zu stellen ist, dass die Versuche jederzeit reproduzierbar sind. Die verwendeten synthetischen Aschen sollen möglichst repräsentativ für die beim Abbrand deutscher Braunkohlen aus dem rheinischen Revier und der Lausitz sowie Standardsteinkohlen des Weltkohlemarktes sein.

Ausgehend von den durchschnittlichen Elementaranalysen der 450 °C-Laboraschen [10] zweier rheinischer Hambachbraunkohlen (siehe Tabelle 8) und fünf deutscher Steinkohlen (siehe Tabelle 9) wurde die Zusammensetzung der synthetischen Aschen in Masse-% berechnet (siehe Tabelle 10).

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der 450 °C-Laboraschen zweier Hambachbraunkohlen in Masse-% der Oxide

	HKN-SA	HKN-SR	Durchschnitt HKN	HKN gerundet
K₂O	0,53	0,46	0,49	0,50
Na₂O	7,14	5,93	6,54	7,00
BaO	0,26	0,26	0,26	n.b.
CaO	30,78	29,66	30,22	30,00
MgO	13,93	13,27	13,60	14,00
MnO	0,11	0,13	0,12	n.b.
Al₂O₃	1,25	1,13	1,19	1,00
Fe₂O₃	7,15	7,58	7,36	8,00
SiO₂	0,51	1,01	0,76	1,00
TiO₂	1,25	1,13	1,19	n.b.
SO₃	17,55	26		

n.b. nicht berücksichtigt

In Tabelle 8 sind die Analysen der beiden veraschten Hambachbraunkohlen (HKN-SA und HKN-SR) gegeben. Hieraus ist das arithmetische Mittel der Zusammensetzung berechnet und auf glatte Werte gerundet. Gehalte von TiO₂ und Gehalte < 0,5 % nach Rundung sind für die Aschekomposition unberücksichtigt, um die Mischungen so einfach wie möglich zu halten und die gegenseitigen Wechselwirkungen zu reduzieren. Ebenso wird für die Steinkohlen verfahren, hier bleiben ebenfalls Gehalte < 0,5 % sowie TiO₂ und P₂O₅ unberücksichtigt. SiO₂ wird, obwohl der Gehalt in den Braunkohlen nur bei rund 1 % liegt, für die Aschemischungen berücksichtigt, da es als aktive Getterkomponente (Abs. 2.6) wesentlicher Untersuchungsbestandteil ist.

Aus den so ermittelten mittleren Braun- bzw. Steinkohlezusammensetzungen sind die synthetischen Aschen arrangiert. Eisen und Magnesium verbleiben als Oxide in der Asche, da bei diesen beiden Oxiden die Bildung der Sulfate aus den Oxiden bei 1400 °C, der Flammentemperatur in der Brennkammer des Kraftwerks, $\Delta_r G_{1400^\circ\text{C}} \text{MgSO}_4$: 4,37 kJ/mol und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: 322,5 kJ/mol, endergonisch ist.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der 450 °C-Laboraschen von fünf deutschen Steinkohlen in Masse-% der Oxide

	ST-D-1	ST-D-2	ST-D-3	ST-D-4	ST-D-5	Ø ST-D	ST-D gerundet
K₂O	2,53	2,17	3,37	3,49	3,98	3,11	3,00
Na₂O	1,04	1,35	1,24	0,80	1,00	1,09	1,00
BaO	0,09	0,21	0,12	0,11	0,18	0,14	n.b.
CaO	2,94	7,00	4,06	3,50	3,64	4,23	4,00
MgO	2,32	3,98	2,32	2,82	2,82	2,85	3,00
MnO	0,14	0,21	0,08	0,11	0,10	0,13	n.b.
Al₂O₃	26,26	20,03	26,83	25,70	23,43	24,45	25,00
Fe₂O₃	10,72	9,58	8,58	7,58	7,43	8,78	9,00
SiO₂	43,86	40,43	42,79	47,92	49,85	44,97	45,00
TiO₂	1,00	0,80	0,98	0,95	0,92	0,93	n.b.
P₂O₅	0,46	0,64	0,60	0,46	0,25	0,48	n.b.

n.b. nicht berücksichtigt

Die Bildung der Sulfate aus den Oxiden der Alkalimetalle in Reaktion mit Schwefeltrioxid ($\Delta_r G_{1400^\circ\text{C}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$: -320,8 kJ/mol, (K_2SO_4): -398,3 kJ/mol) und Calciumsulfat ($\Delta_r G_{1400^\circ\text{C}}$: -116,1 kJ/mol) stellt jeweils eine exergonische Reaktion dar. Aus diesem Grund werden die in der Ascheanalyse enthaltenen Alkali- und Erdalkalioxide direkt, unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse, als Sulfate in die synthetischen Aschen eingemischt.

Tabelle 10: Zusammensetzung der synthetischen Aschen

Masse-%	Synthetische Braukohleasche A1	Synthetische Steinkohleasche A2
K₂SO₄	0,8	6,5
Na₂SO₄	14,0	2,0
CaSO₄	63,7	10,7
MgO	12,2	2,6
Fe₂O₃	7,0	7,9
Al₂O₃	0,0	0,0
SiO₂	0,0	13,2
Al₂O₃ 2 SiO₂ 2 H₂O (Kaolin)	2,3	56,9

Wie in Abschnitt 2.6 ebenfalls dargelegt, sind die Alumosilikate für die Einbindung der Alkalien hauptsächlich verantwortlich. Daher werden die Gehalte SiO₂ und Al₂O₃ zu kommerziell erhältlichem Kaolin zusammengefasst, dieses hat ein Stoffmengenverhältnis Al/Si=1/2, dementsprechend wird in der Aschemischung 2 Mol SiO₂ und ein Mol Al₂O₃ durch ein Mol Kaolin ersetzt. Da die Steinkohle einen Überschuss an Siliziumdioxid bezogen auf das Stoffmengenverhältnis Al/Si in Kaolin enthält, verbleibt dieser Rest in der Aschemischung als SiO₂ (Quarz). Die sich aus diesen Überlegungen ergebenden Aschemischungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

3 EXPERIMENTELLES

3.2.2 Synthetisches Rauchgas

Das in den Auslagerungsversuchen eingesetzte Rauchgas R1 soll möglichst genau den Rauchgasen der im Kraftwerk verbrannten Kohlen entsprechen und ebenso wie die synthetischen Aschen jederzeit nachstellbar sein.

Der Wassergehalt von abbaufeuchten Braunkohlen (ca. 50%) wird in den geplanten Wirbelschichttrocknungen auf einen Restwassergehalt zwischen 12 und 17 % herabgesetzt [85]. Nimmt man für die hier betrachteten Kohlen einen Restwassergehalt von ca. 15 % an so ergibt sich daraus ein H₂O-Gehalt des Rauchgases von 2,5 Vol.-%.

Der CO₂-Gehalt wird aus dem C-Gehalt der Rohkohle und der O₂-Gehalt wird aus der Luftzahl $\lambda = 1,2$ errechnet. Die so resultierende Rauchgas-Mischung R1 setzt sich wie in Tabelle 11 dargestellt zusammen, im Experiment wird die in Tabelle 12 angegebene Gasmischung eingesetzt. Für das Rauchgas wird der Schwefeldioxidgehalt zu 0,33 Vol-% berechnet und auf 0,5 Vol-% aufgerundet. Der Rechenweg ist im Anhang verzeichnet (siehe S. 113).

Tabelle 11: Synthetisches Rauchgas (Zusammensetzung)

Vol-%	H ₂ O	CO ₂	SO ₂	O ₂	N ₂
Synthetisches Rauchgas R1	2,5	16	0,5	3,5	Rest

Tabelle 12: Synthetisches Rauchgas (Mischung)

ml/min	H ₂ O	CO ₂	N ₂ / SO ₂ *	O ₂	N ₂
Synthetisches Rauchgas R1	2,5	16	50	3,5	28

* 1 Vol-% SO₂ in N₂

Die Volumenflussrate Wasserdampf (2,5 ml/min) entspricht nach Umrechnung auf Massefluss 0,121 g/h.

3.2.3 Reduzierte Modellsysteme

Die Untersuchungen mit Modellaschen finden in den folgenden Medien statt. Die Modellaschen entsprechen Systemen die auf die Wirkkomponente reduziert sind. Dies soll vor allem sicherstellen, dass keinerlei Querempfindlichkeiten der Aschekomponenten untereinander auftreten. Somit kann der substanzspezifische Einfluss auf die Korrosivität des Gesamtsystems extrahiert werden.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Modellaschen

Masse-%	E	ECa	EKa	ESi	Ca	Ka	Si
	70,9 Na ₂ SO ₄	80 CaSO ₄	80 Kaolin	80 SiO ₂	100 CaSO ₄	100 Kaolin	100 SiO ₂
	29,1 K ₂ SO ₄	20 E	20 E	20 E			

Tabelle 14: Zusammensetzung der Rauchgase bei Versuchen unter Modellasche

Vol-%	R1	R2	R3
SO ₂	0,5	0,05	0
O ₂	3,5	3,5	3,5
CO ₂	16	16	16
H ₂ O _g	2,5	2,5	2,5
N ₂	77,5	77,95	78

3.3 Aufbau Auslagerungsöfen

Der Aufbau der Gasversorgung ist in Abbildung 25 schematisch dargestellt. Die Volumenflussrate wird für jedes Gas mit einem Westphal WMR4000 Flow Computer vorgegeben und mit Masseflussmessern, Brooks Mass Flow Controller 4850, dosiert.

Die Gase werden über zwei Hauptleitungen einer Mischkugel zugeführt. Sauerstoff, Kohlendioxid und Schwefeldioxid sind in Wasser lösliche Gase. Damit diese nicht im Glaskolben des Befeuchters absorbiert werden, werden diese Gase direkt über eine Rohrleitung in die Gasmischung eingebracht. Diese Maßnahme reduziert gleichzeitig die Korrosivität, Bildung von „Kohlensäure“ und schwefliger Säure, des eingesetzten Rauchgases in den metallischen Zuleitungen. So sind bis zur Gasbefeuchtung bzw. bis zur Gasmischung Stahlrohre verwendbar. Das angefeuchtete Stickstoffgas wird separat über ein beheiztes Rohr in die Gasmischung geleitet.

Die Glasapparatur ist mit Überströmventilen, Öffnungsdruck $p_{\text{tot}} \approx 1,3$ bar, abgesichert. Damit wird sichergestellt, dass sich durch eventuelle Fehlbedienungen kein erhöhter Druck in der Apparatur aufbauen kann, der die Glasbauteile zum Bersten bringt.

Aus der Mischkugel wird das synthetische Rauchgas auf die im Experiment verwendeten Reaktoren verteilt.

Die Gasbefeuchtung entspricht im wesentlichen einer im Chemielabor verwendeten Rückflussapparatur mit Reaktionskolben und Rückflusskühler. Das Trägergas Stickstoff wird in den auf $T > T_{\text{soll}}$ geheizten Kolben eingeleitet. Hier wird das Gas mit Wasserdampf beladen, welcher der Feuchte bei T entspricht und damit deutlich über dem geforderten Wert liegt. In der Kondensorstrecke, dem Rückflusskühler, temperiert auf $T = T_{\text{soll}}$, wird wieder soviel Wasserdampf auskondensiert, dass das Gas bei der Temperatur T_{soll} gerade gesättigt ist. Damit es zu keiner unerwünschten Unterschreitung des Taupunktes kommt, wird das befeuchtete Gas im Anschluss an den Kondensator durch beheizte Leitungen bis in den Reaktor geführt. Auf diese Weise kann sehr genau eine auch kleine relative Gasfeuchte eingestellt werden. Nach den Reaktoren werden die Rauchgase zunächst durch einen Wasserabscheider geleitet und dann über die Abluft entsorgt.

Der hier beschriebene Aufbau wurde gemeinsam mit der Glasbläserwerkstatt geplant, Abt. ZAT, und nach eigenen Zeichnungen durch diese hier im Haus hergestellt. Die Heizung für die Gaszuleitungen wurde aus dem Lieferprogramm der Fa. Horst GmbH, D-64648 Lorsch, konfektioniert und wird im Haus von der Elektronikwerkstatt an den Ofen angebaut und elektrisch angeschlossen.

Die folgende schematische Darstellung verdeutlicht den Aufbau nochmals: Skizziert sind die Baugruppen für die Gasversorgung (a) (Kohlendioxid, Sauerstoff, Schwefeldioxid 1 oder 5 Vol.-% in Stickstoff und Stickstoff)

3 EXPERIMENTELLES

mit den Flowcontrollern, der Gasbefeuchtung (b), der Gasmischung und Verteilung (c), den Öfen mit Korund-Reaktoren (d) sowie Wasserabscheider und Abluft (e).

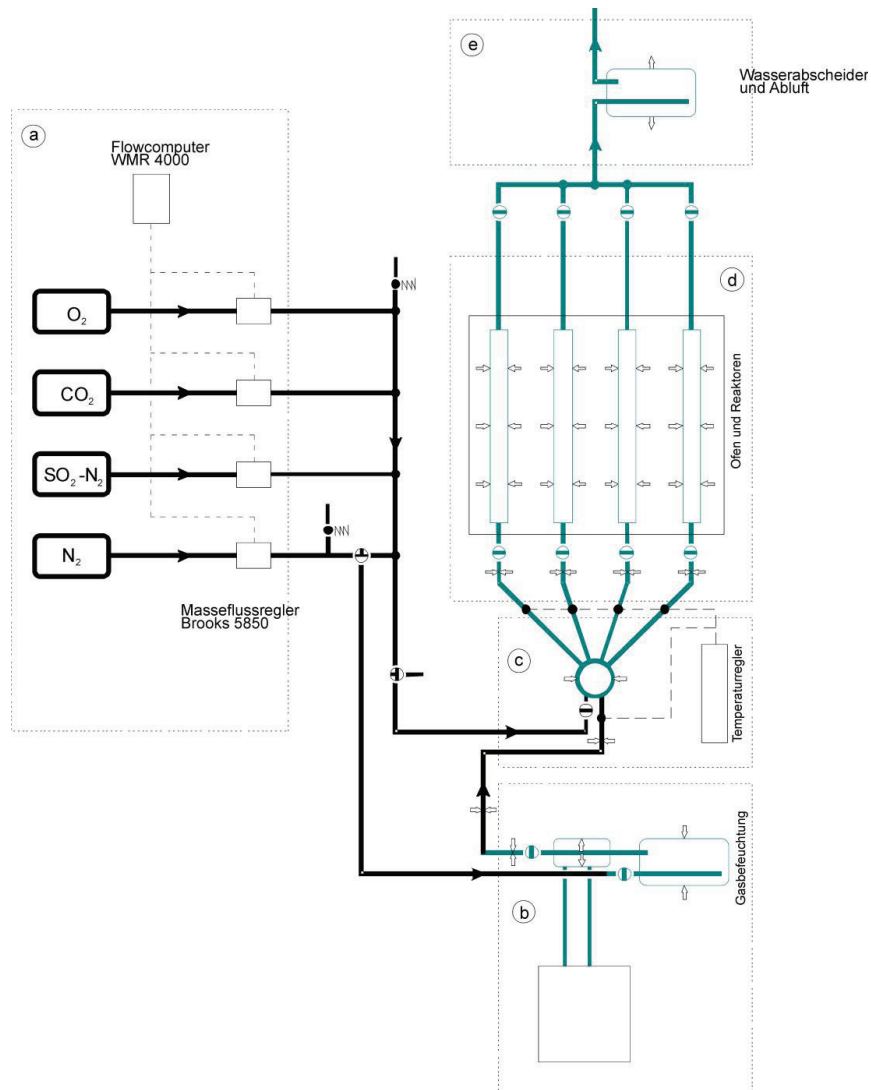


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau für die Auslagerungsversuche

3.3.1.1 Berechnung der Kühler Temperatur zur Trägergasbefeuchtung

Zur Berechnung des Massefluss $m/t(H_2O)$ werden die tabellierten Werte (Handbook of Chemistry and Physics) für die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes $p^0(H_2O)$ verwendet und mit der idealen Gasgleichung

$$\frac{m}{t} = \frac{V p^0}{t T} \frac{M}{R}$$

Gleichung 29

werden diese Dampfdrücke in Masseflussraten (m/t) umgerechnet. Die Auftragung der Gleichung 29 gegen die Temperatur liefert Abbildung 26. Die für die einzustellende Flussrate gestrichelte Linie in der Abbildung benötigten Kühlertemperaturen kann dieser Auftragung entnommen werden.

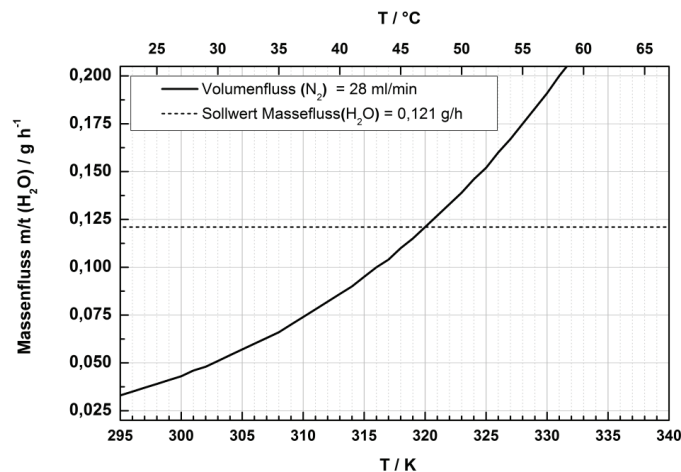


Abbildung 26: Massefluss Wasser bei Befeuchtung {Trägergas N₂ Volumenfluss: 28 ml/(min Reaktor)}

3.3.1.2 Temperaturprofile des Laborofens

Die am Rohrfen angebrachten Glasbauteile beeinflussen die Beheizung der einzelnen Rohre durch eine größere Kühlwirkung. Dies macht sich in einem verstärkten Absenken der Temperatur in den äußeren Zonen der Reaktoren bemerkbar, da der Ofen vom Hersteller ohne diese Anbauten ausgelegt ist. Die Temperaturprofile fallen zu den äußeren Enden der Reaktoren deutlich ab.

Um diese Abweichungen korrigieren zu können, wird das Temperaturprofil des Ofens bestimmt. Der in Abbildung 27 eingetragene Abszissenwert ist der Abstand von der Öffnung des Ausgangsflansches bis zur Spitze des verwendeten Thermoelementes. Der Ofenmittelpunkt entspricht dem Abszissenwert 95 cm. In den Graphen ist zusätzlich ein Toleranzbereich von $\pm 0,5\%$ bezogen auf die thermodynamische Temperatur eingetragen.

Dieser Toleranzbereich beträgt bei $850\text{ °C} \pm 6\text{ °C}$ $\{1123\text{ K} \pm 0,5\% \Rightarrow (1123 \pm 5,6)\text{ K}\}$. In der Legende der Graphen ist die Einstellung der Eurotherm-Regler vermerkt. Aus dieser Auftragung kann die nutzbare Zone gleicher Temperatur der einzelnen Rohre entnommen werden.

3 EXPERIMENTELLES

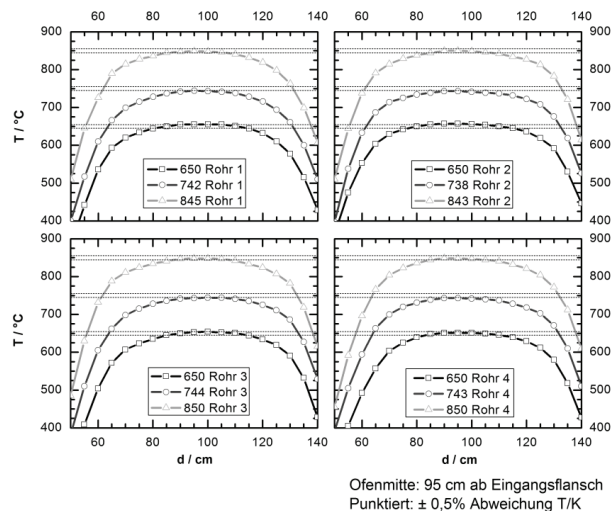


Abbildung 27: Temperaturprofil des Ofens

Aus den Temperaturprofilen der einzelnen Rohre ergeben sich somit nutzbare Zonen konstanter Temperatur mit einer Länge von etwa 25 cm bezüglich der geforderten Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ der Solltemperatur.

Tabelle 15: Reglereinstellungen bei gemessener Temperatur in der Ofenmitte

(Soll-)Temperatur Ofenmitte	Reglereinstellung bei Solltemperatur			
	Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3	Rohr 4
600	591	590	596	595
650	641	639	649	645
700	692	690	694	693
750	742	738	744	743
800	792	787	794	793
850	845	843	850	850
900	895	892	898	898

Eine 1:1-Einstellung der im Ofen verbauten Eurotherm Temperaturregler ist auf Grund der immer vorhandenen Messabweichungen der verbauten Thermolemente nicht zu erwarten. Daher wird die Ofenmittentemperatur so genau wie möglich auf den Sollwert eingestellt und die hierzu gemachte Reglereinstellung notiert. Diese Abweichungen der Regler gegenüber der Solltemperatur in der Rohrmitte (95 cm) sind Tabelle 15 zu entnehmen. Anhand dieser Werte kann nach Regressionsrechnung jede gewünschte Ofenmittentemperatur eingestellt werden.

3.3.2 Durchführung der Auslagerungen

Die zu untersuchenden Werkstoffe (Rohre) werden von der mechanischen Werkstatt, Abteilung ZAT im Forschungszentrum Jülich, zu Scheiben geschnitten und aus dem entstandenen Hohlzylinder werden jeweils

12 Segmente herausgetrennt. Die geometrische Form der so erhaltenen Probenstücke entspricht einem Kreisringausschnitt mit der Dicke 1 cm, dem Bogenwinkel 30°; Innen- und Außendurchmesser sind durch die Rohre vorgegeben.

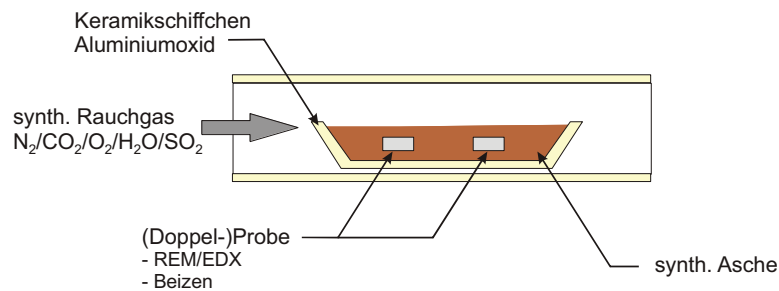


Abbildung 28: Probenplatzierung in Tiegel und Asche

Die gereinigten (Aceton, Ethanol, Wasser) Proben werden in einem Korundschiffchen in der jeweils verwendeten Asche eingebettet und in den aufgeheizten und vom Rauchgas (100 ml/min) durchströmten Ofen eingebracht. Die Platzierung der Proben ist Abbildung 28 zu entnehmen. Um eine Beeinflussung von Probe/Tiegelmaterial zu verhindern, wie sie von Zhao [65] beobachtet wurde, wird die Probe auf einer etwa 1 cm dicken Ascheschicht platziert. Diese Vorgehensweise soll sicherstellen, dass die Beläge an der Probe nicht durch Reaktionen von Asche und Tiegel verfälscht werden, indem die Diffusionswege für etwaige Produkte der Belag/Tiegel-Reaktion zur Probe bzw. Produkte Probe/Asche zum Tiegel erhöht werden.

Alle Untersuchungen werden an Zwillingsproben vorgenommen, so dass jeweils eine Probe für die metallographische Nachuntersuchung zur Verfügung steht, während die andere Auslagerungsprobe zur elektrochemischen Entzunderung herangezogen wird.

Nach Ablauf der jeweiligen Prüfzeiten werden die Proben dem temperierten Ofen entnommen und den Nachuntersuchungen zugeführt. Bei dieser Versuchsführung kommt es zu keiner Thermocyclierung.

3.4 Elektrochemisches Beizen

Die Entzunderungsproben werden vor der Auslagerung gereinigt (Reihenfolge der Spülschritte: Aceton, Ethanol, Wasser). Die Probenoberfläche und die Masse werden bestimmt, die Proben werden mit Schlagzahlen zur Identifizierung versehen. Diese Proben werden ebenso wie die Proben für die metallographischen Untersuchungen in den aufgeheizten Ofen, im Korundtiegel eingebettet in Asche, eingebracht und nach Ablauf der Prüfzeit aus dem geheizten Ofen entnommen.

Der bei der elektrochemischen Entzunderung verwendete experimentelle Aufbau besteht aus einem Solarton 1286 Potentiostat–Galvanostat und einer temperierten Elektrolysezelle in der üblichen Dreielektrodenanordnung. Als Bezugs- und Gegenelektrode dient eine Ag|AgCl|KCl_{sat.}-Elektrode, die Arbeitselektrode ist jeweils die zu untersuchende Werkstoffprobe.

3 EXPERIMENTELLES

Die Entzunderung erfolgt in zwei Schritten (vergleiche Abschnitt 2.9, Elektrochemisches Entzundern):

- **Initialisierung:** galvanostatisch induzierte Rissbildung durch schnelle Potentialwechsel
Versuchsparameter: $i_{\text{anod.}} / i_{\text{kathod.}} = |100| \text{ mA/cm}^2$, Dauer 0,5 s, 200 Wiederholungen
- **Entzunderung:** galvanostatisches Entfernen des Oxids
Versuchsparameter: $i_{\text{anod.}} / i_{\text{kathod.}} = |100| \text{ mA/cm}^2$, Dauer 300 s, 8 Wiederholungen

Der verwendete Elektrolyt ist 5-Molare-NaOH, die Versuchstemperatur beträgt 80 °C.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das Entzunderungsverfahren vermittelt in relativ kurzer Zeit einen ersten Überblick über die Angriffsintensität des Mediums und der Versuchsparameter Auslagerungszeit und Temperatur. Anhand dieser Ergebnisse werden die folgenden metallographischen Untersuchungen (Abschnitt 4.3) geplant und ausgeführt.

4.1 Elektrochemische Entzunderung an Kontrollproben

Das Entzunderungsverfahren muss zunächst charakterisiert werden und um abschätzen zu können, wie zuverlässig diese Methode die Korrosivität der verschiedenen Medien und der Versuchsparameter abbildet, wird zunächst das Entzunderungsverfahren an sich untersucht. Neben der Quantifizierung des Materialverlustes alleine durch das Verfahren gehören hierzu vergleichende Betrachtungen von Proben im Anlieferungszustand, gebeizter Anlieferungszustand und nach Auslagerung im korrosiven Medium entzundernde Proben, sowie ungebeizte Proben nach Auslagerung.

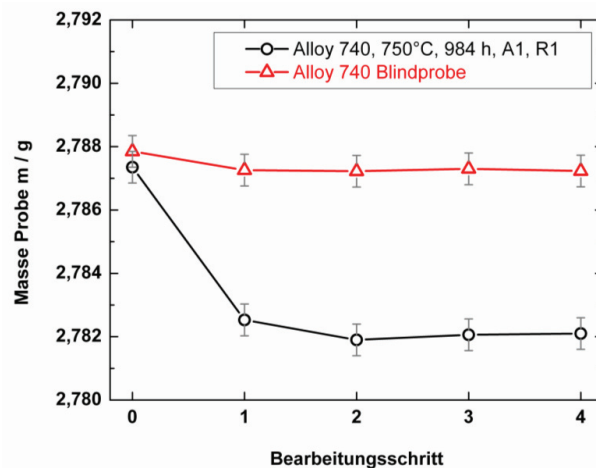


Abbildung 29: Absolute Massen einer 4 mal entzundernden Auslagerungsprobe und einer Kontrollprobe

Abbildung 29 zeigt die absoluten Massen einer mehrfach gebeizten Probe, Alloy 740 ausgelagert in synthetischer Braunkohleasche mit 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas bei 750 °C nach 984 h. Bezogen auf die Wägegenauigkeit der Analysenwaage ($D = \pm 0,5$ mg) ist die Masse der Probe nach der Entzunderung konstant⁷. Zum Vergleich ist das Verhalten einer Kontrollprobe, Alloy 740 ohne Auslagerung, dargestellt. Es

⁷ Diese Probe wurde für die Mehrfachentzunderung herangezogen, da sie scheinbar zu geringe Materialverluste (siehe Abbildung 42) zeigt. Nach mehreren Beizschritten steht fest, dass die offensichtliche Abweichung nicht im Beizverfahren zu suchen sind.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ist zu erkennen, dass nach dem ersten Bearbeitungsschritt keine weiteren Masseverluste zu registrieren sind. Ein Überbeizen der Proben ist infolge elektrochemischer Passivierung der Proben (siehe Abschnitt 2.9) nicht möglich.

In Tabelle 16 sind die ermittelten flächenbezogenen Masseverluste, die Dichte der Werkstoffe, die relativen Masseverluste durch Beizen und die hieraus berechneten Wandstärkenverluste nach Entzunderung von jeweils nicht ausgelagerten Kontrollproben verzeichnet. Diese Werte, exklusive der Dichte, entsprechen der Reaktionsschicht direkt unterhalb der Oxidschicht (Abbildung 21, Teilbild **d**). Die relativen Masseverluste sind nach

$$\Delta m_{rel.} = 100 \cdot \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad \text{Gleichung 30}$$

berechnet. Hier ist m_2 die Probenmasse nach Entzunderung und m_1 die Ausgangsmasse der Probe.

Somit erfüllt das elektrochemische Entzundern die wesentliche Anforderung minimaler Angriff auf die Proben durch das Beizverfahren.

Tabelle 16: flächenbezogene Masseverluste und Wandstärkenverlust nicht korrodierter Kontrollproben

	Alloy 263	Alloy 617 mod	Alloy 740
Masseverlust [mg/cm ²]	0,23	0,24	0,30
Dichte [g/cm ³]	8,36	8,4	8,05
Relative Masseänderung [%]	-0,0269	-0,0277	-0,0404
Wandstärkenverlust [nm]	275	285	373

Der Beizprozess wird rastermikroskopisch untersucht, um die Qualität des Verfahrens zu bestimmen. Hierzu werden Kontroll- und Auslagerungsproben nach der Entzunderung miteinander verglichen. Zum Vergleich werden die Rasterbilder von in synth. Braunkohleasche ausgelagerten Proben gezeigt.

4.1.1 Kontrollproben

- **Anlieferungszustand**

Die Oberfläche des Werkstoffs Alloy 263 ist nicht völlig glatt sondern leicht wellig. Eine Oxidschicht, die aus dem Herstellungs- und dem Verarbeitungsprozess herrührt, ist nicht erkennbar. Der Werkstoff bildet wenige TiN-Ausscheidungen. Die Werkstoffe Alloy 617 und Alloy 740 zeigen im Anlieferungszustand ebenfalls keine Oxidschichten. Bei Alloy 740 findet man an einzelnen Korngrenzen innere Oxidation in Form von Al₂O₃ (Anhang Abbildung 78, S. 115).

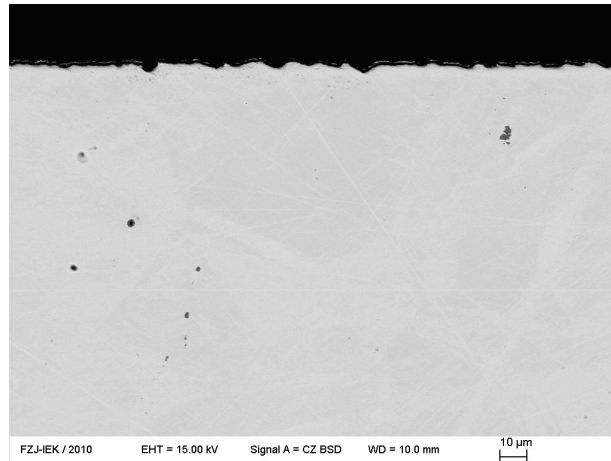


Abbildung 30: REM-Bild Alloy 263 Anlieferungszustand

- **entzündert keine Auslagerung**

In Abbildung 31 ist die REM-Aufnahme der Kontrollprobe Alloy 263, Entzündung im Anlieferungszustand, gezeigt. Es ist keine Oxidschicht feststellbar, der Wandstärkenverlust beträgt 275 nm und der Masseverlust 0,23 mg/cm² (siehe Tabelle 16).

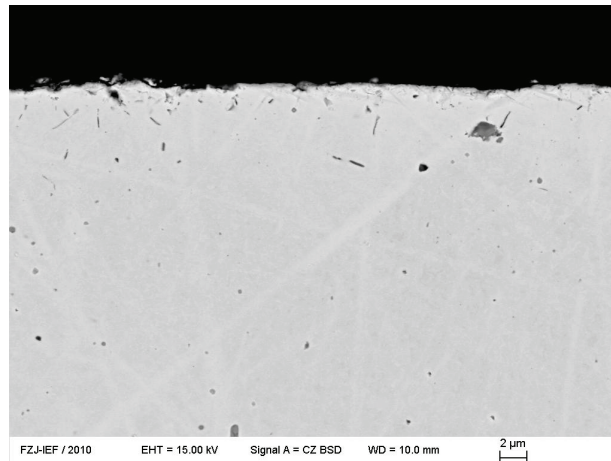


Abbildung 31: REM-Aufnahme einer entzünderten Kontrollprobe (Alloy 263) ohne Auslagerung

- **nach Auslagerung (504 h, 750 °C, synth. BK-Asche, 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas)**

Die Abbildung zeigt ein voluminöses, mit einigen Poren durchsetztes Oxid. Die Schicht verzahnt mit der Legierungsmatrix. Unterhalb der Schicht findet man im Werkstoff ebenfalls Poren, sowie innere Oxidation

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(Al₂O₃) und Sulfidierung. Die Porenbildung rührt von der Auswärtsdiffusion der schichtbildenden Legierungsbestandteile her, die entstandenen Leerstellen kondensieren zu Poren.

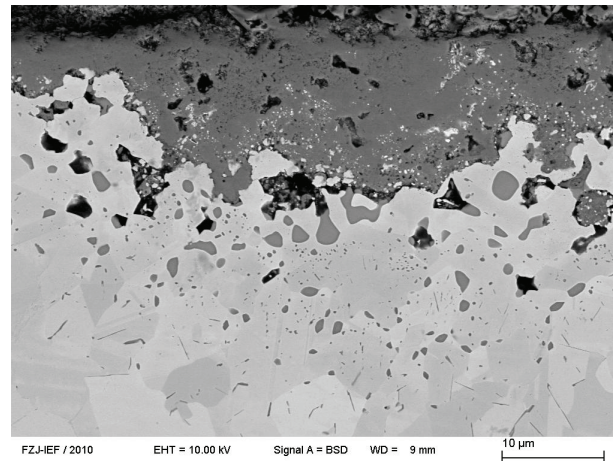


Abbildung 32: Alloy 263 nach Auslagerung (504 h, 750 °C, synth. BK-Asche, 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas) keine Entzunderung

- **entzündet nach Auslagerung**

Die Entzunderungsprobe (siehe Abbildung 33) Alloy 263 zeigt im Vergleich zur Kontrollprobe eine stark zerklüftete Oberfläche mit Cr₂S₃-Einschlüssen – innere Sulfidierung und Porenbildung. Reste innerer Oxidation sind erkennbar, ebenso wie minimale Reste der Oxidschicht. Diese verbliebenen, aufliegenden Oxide befinden sich in Bereichen, an die der Elektrolyt während des Beizprozesses nicht gelangt ist. Eine zusammenhängende Oxidschicht ist nicht mehr vorhanden. Im Querschliff unterscheiden sich die entzündete und die oxidierte Probe nur im Vorhandensein oder der Abwesenheit einer Oxidschicht. Die Korrosionsmorphologie und hier besonders die Gestalt der Legierungsmatrix wird durch die Entzunderung nicht verändert.

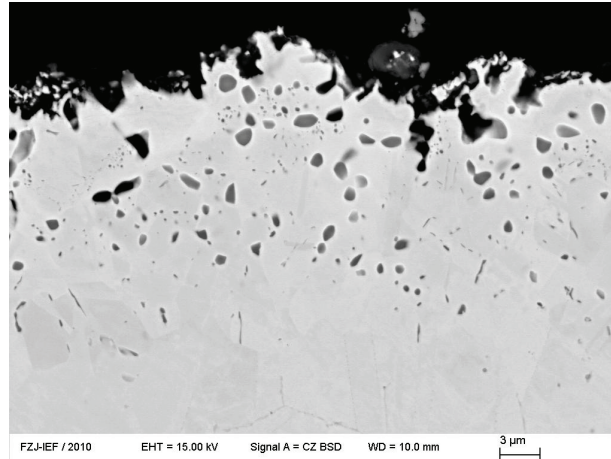


Abbildung 33: Rasterbild nach Beizen einer Probe Alloy 263, ausgelagert in synth. Braunkohleasche und SO₂-haltigem Rauchgas.

Die Beizprozedur, neben den metallographischen Methoden als zusätzliches Untersuchungsverfahren entwickelt, erfüllt die wesentlichen Anforderungen, die an eine solche Methode zu stellen sind:

- **Minimaler Angriff auf den Grundwerkstoff durch elektrochemische Passivierung nach Ablösen der Oxidschicht**
- **Keine Einebnung der verbliebenen Legierungsmatrix durch Elektropolitur**
- **Vollständiges Entfernen der Oxidschicht für die Differenzwägung**
- **Erhaltung der Korrosionsmorphologie des Grundwerkstoffs**

4.2 Beizen nach Auslagerung

Zunächst werden alle Auslagerungsexperimente durchgeführt und im Anschluss anhand der Entzunderungsproben die Angriffsintensität ermittelt. Die experimentellen Parameter für die Auslagerungsversuche werden in Werkstoff (Alloy 263, Alloy 617 und Alloy 740), Temperatur (650 °C, 700 °C, 750 °C und 800 °C), Asche (synth. BK-Asche und SK-Asche) und Prüfdauer (24 h, 96 h, 264 h und 504 h) variiert, alle Proben werden von Rauchgas R1 mit 0,5 Vol-% SO₂ überströmt. In Summe sind mit synth. BK-Asche 48 Proben und mit der SK-Asche 36 Proben untersucht. Bei der Prüfreihe SK-Asche sind die kurzen Prüfzeiten 24 h entfallen. Die metallographischen Untersuchungen sind Inhalt von Abs. 4.3.

4.2.1 Synthetische Braunkohleasche

In Abbildung 34 bis Abbildung 36 sind die Masseverlustkurven der Prüfreihe BK-Asche gegen die Auslagerungszeiten aufgetragen. Die Angriffsintensität des Mediums Asche/Rauchgas zeigt beim Werkstoff Alloy 263 und den Temperaturen 650 °C, 700 °C und 800 °C prinzipiell den zu erwartenden Verlauf. Dieser ähnelt, sofern die Wägegenauigkeit der verwendeten Analysenwaage ($D = \pm 0,5$ mg) berücksichtigt wird, dem parabolischen Verlauf einer Oxidation. Die Abweichungen vom idealen parabolischen Verhalten zeigen

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

sich bei 800 °C in einem leichten Anstieg der Korrosionsrate nach 264 h. Da hiernach aber nur noch ein weiterer Messwert zur Verfügung steht, ist dies nicht signifikant. Hier besteht die Möglichkeit, dass ein Messfehler vorliegt oder die Streuung der Werkstoffeigenschaften zu diesem Verhalten führt. Deutlich ausgeprägter ist die Zunahme der Korrosionsrate bei der Prüftemperatur 750 °C. Nach anfänglich moderater Korrosionsrate (24 h und 96 h) kommt es nach 264 h zu einem starken Anstieg der Masseverlustrate. Dieser ist betragsmäßig so ausgeprägt, dass er keinem experimentellen Fehler zuzuordnen ist. Ein Überbeizen der Proben ist ausgeschlossen (siehe Abs. 4.1), daher weichen hier zwei Masseverluste deutlich von dem Wert ab, der bei idealem parabolischen Verhalten zu erwarten wäre.

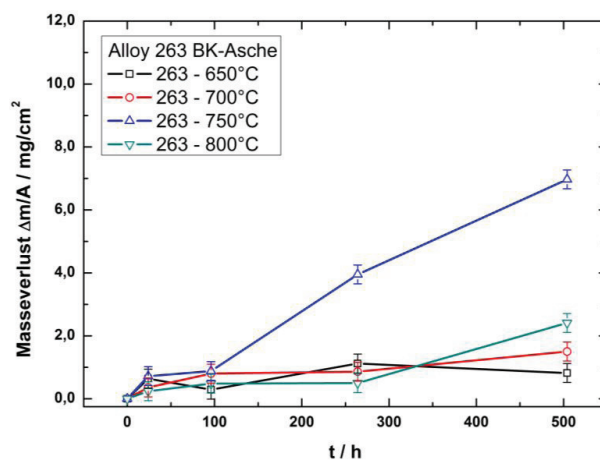


Abbildung 34: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 263, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas 0,5 Vol-% SO₂

Der Werkstoff Alloy 617 verhält sich im wesentlichen genauso wie Alloy 263, die Unterschiede zeigen sich in den Masseverlusten. Diese sind bei Alloy 617 durchgehend höher. Ebenfalls bei 750 °C steigt die Korrosionsrate nach 96 h stark an und erreicht den höchsten ermittelten Wert aller Werkstoffe nach 504 h mit 10 mg/cm². Die Temperaturen 650 °C und 700 °C sind unauffällig, die Intensität des Angriffs ist bei 700 °C größer als bei 650 °C. Nach 264 h zeigt auch Alloy 617 bei 800 °C einen moderaten Anstieg des Masseverlusts. Auch hier gilt, dass dieser Anstieg nicht zwingend signifikant ist, da danach nur ein weiterer Messwert ermittelt ist. Da sich beide Werkstoffe aber bei gleicher Temperatur und Prüfzeit relativ gleich verhalten, ist davon auszugehen, dass hier reales Verhalten abgebildet ist.

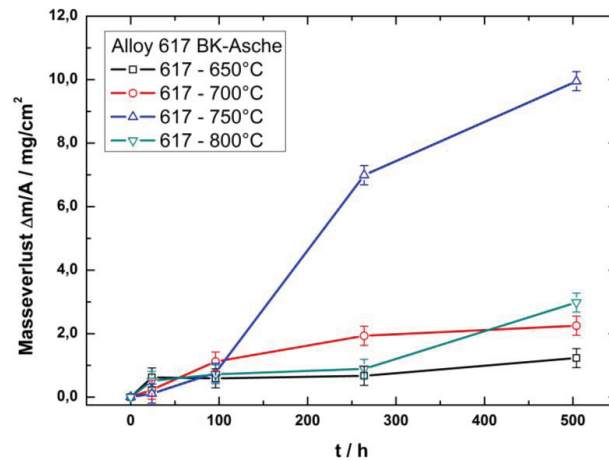


Abbildung 35: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 617, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas 0,5 Vol-% SO₂

Alloy 740 zeigt insgesamt die kleinsten Masseverluste aller Werkstoffe. Bei 650 °C ist wie schon bei den beiden anderen Legierungen kein auffälliges Verhalten zu registrieren. Nach einem kurzen Zeitraum von 264 h, während dem der Korrosionsverlauf ideal-parabolischem Verhalten ähnelt, steigen bei 700 °C und 800 °C die flächenbezogenen Masseverluste analog den Werkstoffen Alloy 263 und 617 leicht an. Bei 750 °C, der Temperatur, bei der die größten Korrosionsraten bei den anderen Legierungen vorliegen, registriert man bei Alloy 740 nur geringe Steigerungen gegenüber der jeweils kürzeren Prüfdauer.

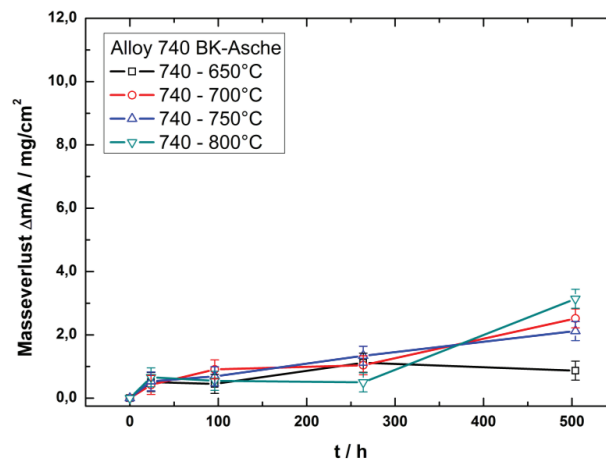


Abbildung 36: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 740, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO₂

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abbildung 37 sind die Masseverluste nach Entzunderung gegen die Prüftemperaturen nach jeweils 504 h Auslagerungszeit aufgetragen. Die senkrechte Linie ist die Schmelztemperatur des Eutektikums $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$, oberhalb derer mit verstärktem Einsetzen der Heißgaskorrosion Typ-II zu rechnen ist. Hierzu muss auch der SO_3 -Partialdruck in der Gasphase ausreichend hoch sein. Bei 671 °C beträgt der Bildungsdruck für Nickelsulfat $\log p_{671^\circ\text{C}}(\text{SO}_3) = -4,35$, steigt dann exponentiell auf $\log p_{800^\circ\text{C}}(\text{SO}_3) = -3$ (siehe Abbildung 18). Die zweite Ordinate in Abbildung 37 stellt die hypothetischen Massezunahmen durch Oxidation, wie sie mit der Thermowaage hätten gemessen werden können, dar. Zur Umrechnung Masseverlust nach Entzunderung in Massezunahme nach Oxidation werden folgende Annahmen gemacht:

- Die Massezunahme erfolgt ausschließlich durch Oxidation von Chrom zu Chrom(III)-oxid.
- Der Materialverlust nach elektrochemischen Beizen resultiert nur in der vollständigen Entfernung von Cr_2O_3 .
- Die Massedifferenz ist somit ausschließlich der Chromverlust der Probe.
- Die Verhältnisse der molaren Massen von Chrom ($M = 51,99 \text{ g/mol}$) und Chrom(III)-oxid ($M = 151,99 \text{ g/mol}$) bedeuten $1 \text{ g Cr (Entzunderungsverlust)} \Leftrightarrow 2,923 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 \text{ (Massezunahme)}$

Die Glockenkurve der Materialverluste von Alloy 263 und Alloy 617 gibt bereits einen ersten Hinweis darauf, dass die Proben entsprechend der Typ-II Heißgaskorrosion angegriffen sind, während Alloy 740 innerhalb der ersten 504 h nicht erkennbar nach diesem Mechanismus korrodiert. Ähnliche Kurvenverläufe für den Heißgaskorrosion Typ-II Mechanismus sind an anderer Stelle veröffentlicht und als Indikator für diesen Mechanismus akzeptiert [62] [56].

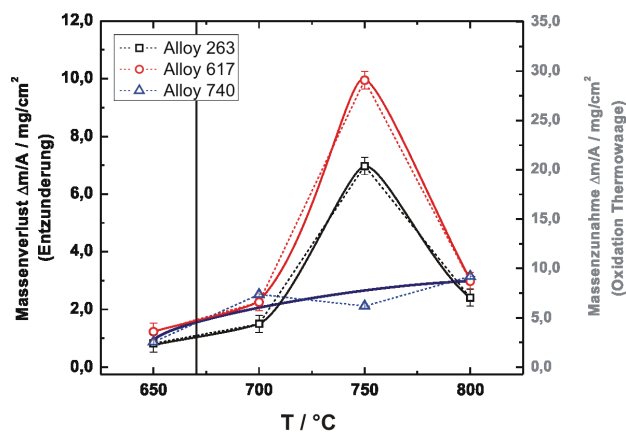


Abbildung 37: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten 504 h, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO_2

4.2.2 Synthetische Steinkohleasche

Die Untersuchungen an den in synth. Steinkohle ausgelagerten Proben (Abbildung 38 bis Abbildung 41) zeigen insgesamt deutlich niedrigere Korrosionsraten als die entsprechenden Versuche in synth. Braunkohleasche. Den größten über den Kurvenverlauf reproduzierbaren Masseverlust erfährt Alloy 617 (600 °C, 504 h) mit 3 mg/cm². unter sonst gleichen Bedingungen beträgt der Masseverlust in synth. Braunkohleasche 1 mg/cm² und stellt in diesem Medium nicht die maximale Korrosionsrate dar. Daher ist anzunehmen, dass durch das andere Medium die maximale Angriffintensität zu einer tieferen Temperatur verschoben wird. Dies zeigt sich ebenfalls beim Werkstoff Alloy 740, hier findet der maximale Angriff (3,3 mg/cm²) bei 700 °C statt. In synth. BK-Asche ist das Angriffsmaximum bei 800 °C.

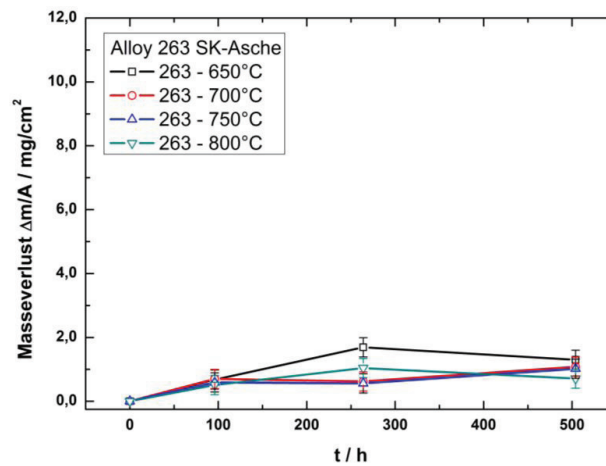


Abbildung 38: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 263, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO₂

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

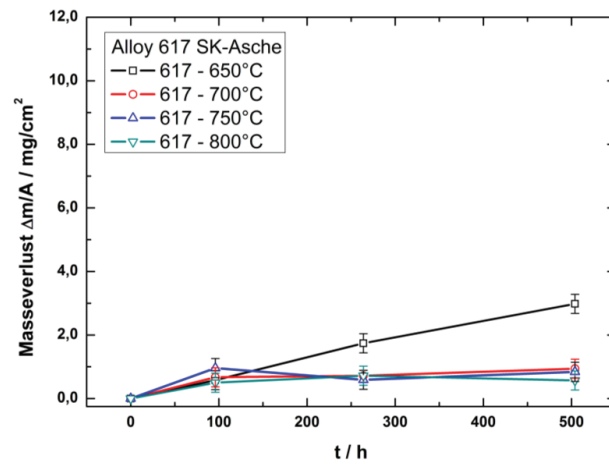


Abbildung 39: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 617, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO₂

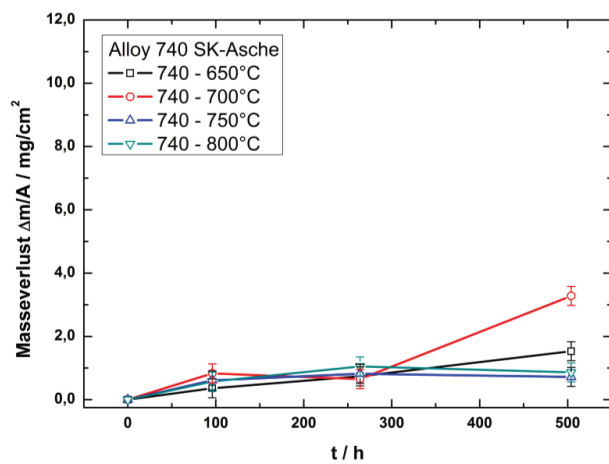


Abbildung 40: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 740, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO₂

Die Masseverluste nach 504 h (Abbildung 41) zeigen keinen so ausgeprägten Glockenkurven-Verlauf wie bei den synth. Braunkohleaschen (Abbildung 37), auch sind die Korrosionsraten deutlich kleiner, sobald die Auslagerungsversuche in synth. Steinkohleasche stattfinden.

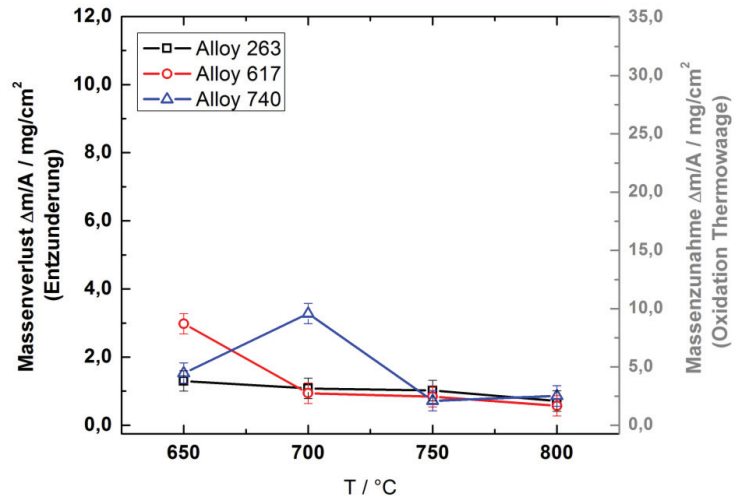


Abbildung 41: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten 504 h, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO₂

4.2.3 Masseverluste Alloy 740 nach Auslagerungszeiten bis 2016 h

Der Werkstoff Alloy 740 zeigt in den Auslagerungsversuchen bis 504 h in beiden synth. Aschemischungen die niedrigsten Masseverlustraten. Deshalb werden die Auslagerungszeiten für diesen Werkstoff bis zu 2016 h verlängert.

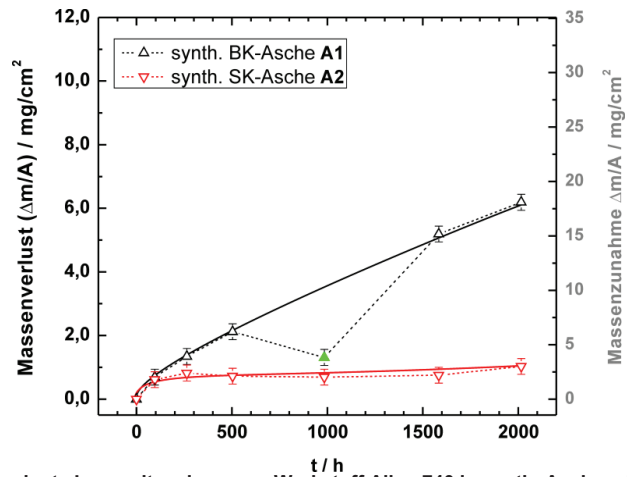


Abbildung 42: Masseverluste Langzeitauslagerung Werkstoff Alloy 740 in synth. Aschen, Rauchgas mit 0,5 Vol-% SO₂, Prüfzeiten bis 2016 h.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abbildung 42 sind die ermittelten Masseverluste nach Entzunderung aufgetragen. In Abschnitt 4.3.3 werden die rastermikroskopischen Untersuchungen zu diesen Auslagerungsversuchen diskutiert. Für die Versuchsreihe in synth. Steinkohleasche zeigt sich über den gesamten Versuchszeitraum ein moderater flächenbezogener Masseverlust von etwa 1 mg/cm^2 . Die synth. Steinkohleasche ist deutlich weniger korrosiv, nach etwa 100 h stellt sich ein nahezu stationärer Zustand ein, das heißt, nach dieser Zeit ist der Korrosionsvorgang scheinbar gestoppt oder zumindest stark verlangsamt.

Bei der synth. Braunkohleasche ist der korrosive Angriff des untersuchten Mediums deutlich stärker, nach 2016 h ist der Masseverlust in BK-Asche nach Entzunderung auf den sechsfachen Wert des Masseverlust in SK-Asche angestiegen. Der gesamte Verlauf der Materialverluste gegen die Prüfdauer erinnert an einen diffusionskontrollierten Mechanismus, welcher Art kann anhand dieser Auftragung nicht geklärt werden. Der in der Abbildung hervorgehobene Punkt scheint ein Ausreißer (Messfehler) zu sein, da er wahrscheinlich einen zu niedrigen Materialverlust zeigt.

Diese Probe wurde zur Überprüfung des Entzunderungsverfahrens herangezogen (Abs. 4.1, Abbildung 29) und mehrfach gebeizt⁸. Damit ist ein „Unterbeizen“, d.h. die Oxidschicht ist nicht vollständig entfernt, für diese Probe ausgeschlossen.

Das Entzunderungsverfahren erfasst nur die Masseänderung durch Differenzwägung und ist nicht in der Lage, Effekte wie beispielsweise Abplatzungen, die ohne weiteres mit der Thermowaage registriert werden, zu erfassen. Daher ist es nicht ersichtlich, wann während der Auslagerungszeit oder dem Beizprozess eine gebildete Oxidschicht entfernt wird.

Der Messwertausreißer rührt daher von einem anderen Prozessschritt oder ist in der üblichen Streuung der Werkstoffeigenschaften zu vermuten.

Wie schon in Abschnitt 4.2.1 4.2.2 ist auch in dieser Auftragung der Materialverlust durch Korrosion und Entzunderung in hypothetische Massezunahmen, wie sie mit der Thermowaage ermittelt würden, umgerechnet und auf der zweiten Ordinate abgetragen.

4.3 Rastermikroskopische Untersuchungen

4.3.1 Alloy 263, 617 und 740 in BK-Asche 504-h-Proben

Nach 504 h Prüfdauer bei 750 °C bilden die Legierungen Alloy 263 (Abbildung 43, Abbildung 44) und Alloy 740 (Abbildung 45) mit der Legierungsmatrix verzahnte, fest haftende Oxidschichten. Der Schichtaufbau erfolgt hauptsächlich durch Chrom(III)-oxid (Teilbilder a und c). Nickeloxid und Kobaltoxid wird in der Oxidschicht nicht aufgefunden (e, f). Die Angriffintensität ist unter Aschehaftungen bei beiden Werkstoffen stärker, als an aschefreien Untersuchungsbereichen. Die Cr_2O_3 -Schichtdicke beträgt bei Alloy 263 $10 - 12 \text{ }\mu\text{m}$, auf Alloy 740 $2,5 - 7 \text{ }\mu\text{m}$, die Chromverarmungszone hat bei Alloy 263 eine Spanne von $17 - 28 \text{ }\mu\text{m}$ und bei Alloy 740 eine gleichmäßige Tiefe von $23 \text{ }\mu\text{m}$. Bei Alloy 740 erkennt man unterhalb der

⁸ Der im Graphen eingetragene Wert entspricht dem flächenbezogenen Masseverlust nach dem zweiten Beizvorgang (siehe Abbildung 29, S.49).

Oxidschicht bereits nach 504 h Bereiche innerhalb der Verarmungszone, deren Chromgehalt nahezu aufgezehrt ist. Dieser Effekt wird in Abs. 4.3.3 erörtert.

Die Chromoxiddeckschicht auf Alloy 740 ist gegen Diffusion von Kobalt und Nickel dicht, da diese Elemente nicht in der anhaftenden Asche detektiert werden können. Die Deckschicht auf Alloy 263 lässt kleine Mengen dieser Elemente passieren, so dass diese in den Untersuchungsbereichen aufgefunden werden, die von ihrem Eisengehalt der Asche zuzuordnen sind. Die Werkstoffzusammensetzung führt nur geringe Massengehalte für Alloy 263 (0,44) und Alloy 740 (0,24 Masse-% Fe) an, so dass dies ein sicheres Identifikationskriterium für die Asche (7,0 Masse-% Fe_2O_3) ist. Eisen wird von beiden Legierungen in geringen Mengen in die oxidische Matrix eingebaut, die Anfangsstadien dieses Einbaus sind in den Fe-Mappings (Teilbilder i, Abbildung 43 und Abbildung 45) erkennbar.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

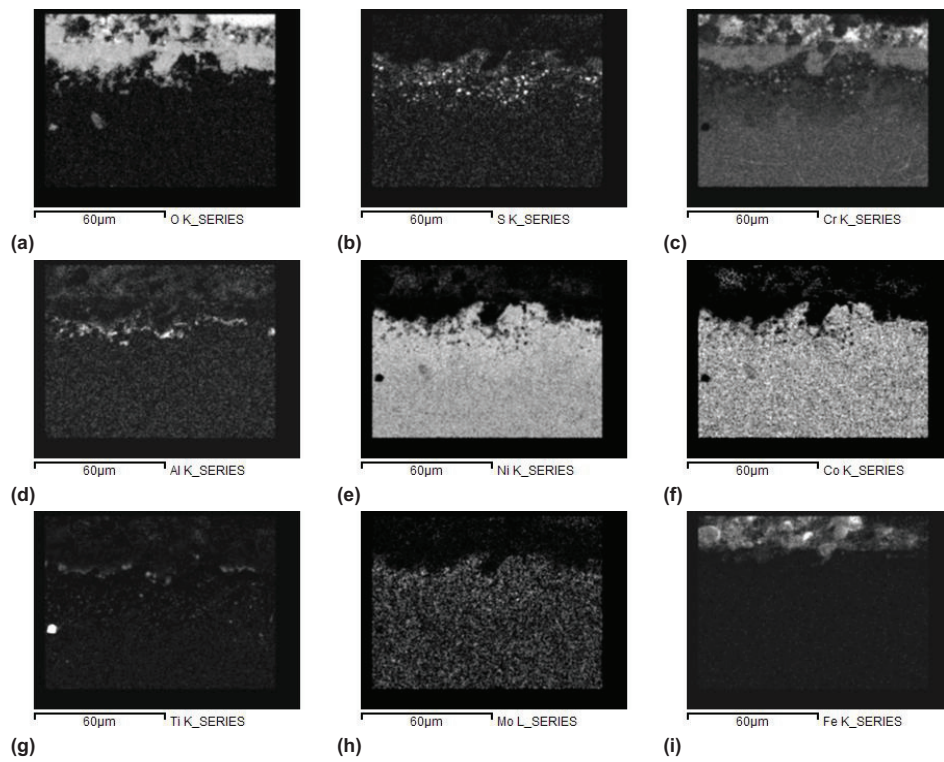
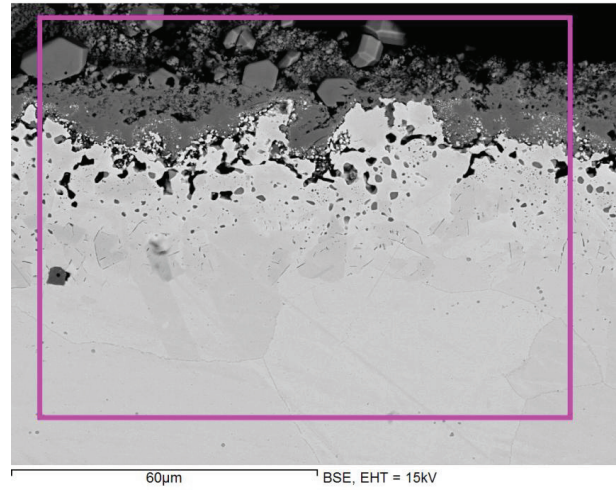


Abbildung 43: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 263 nach 504 h bei 750 °C unter BK-Asche mit SO₂ im Rauchgas

Sowohl Alloy 263 als auch Alloy 740 zeigen eine Ausdiffusion von Chrom in die aufliegende Asche, Alloy 263 etwas ausgeprägter als Alloy 740.

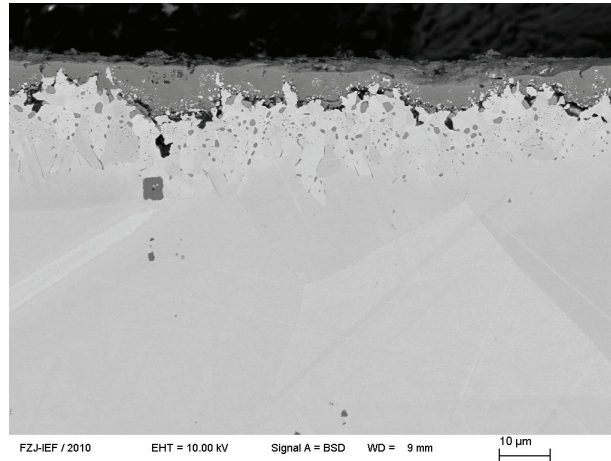


Abbildung 44: Alloy 263 nach 504 h bei 750 °C unter BK-Asche mit SO₂ im Rauchgas, Bereich ohne Ascheanhaftungen

Die Sulfidierungstiefe beträgt bei beiden Legierungen einheitlich ca. 27 µm, die Morphologie der inneren Aluminiumoxidierung fällt ebenfalls vergleichbar aus.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

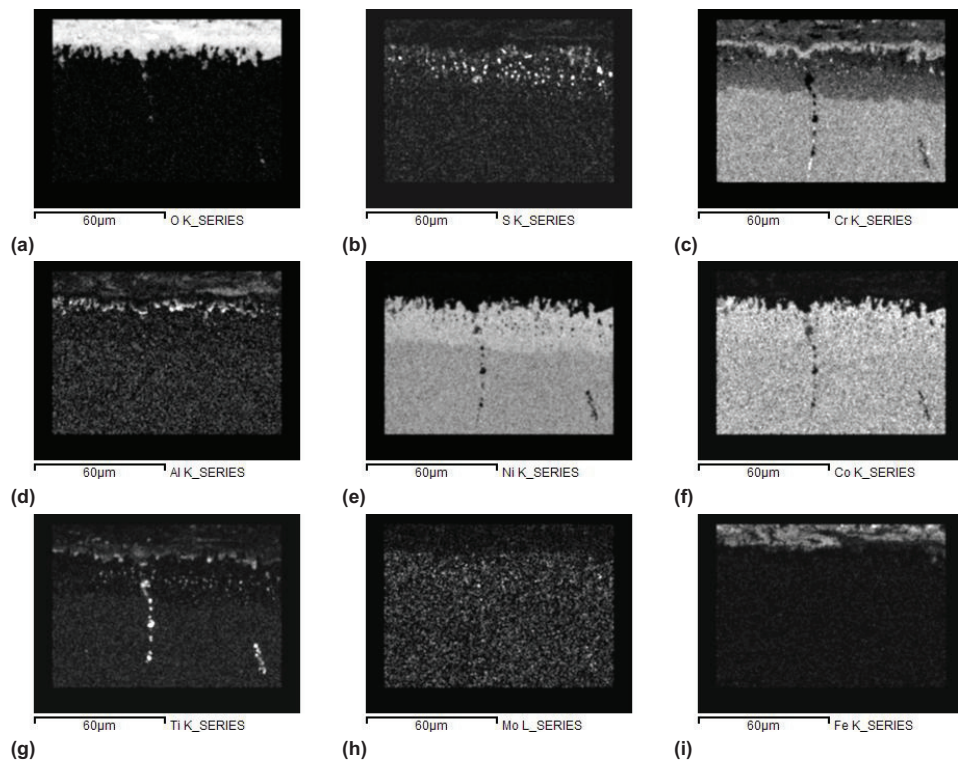
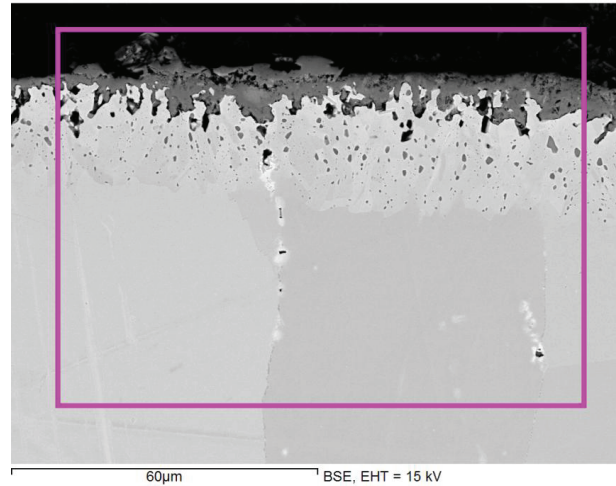


Abbildung 45: Rückstreubild und Elementmapping Alloy 740 nach 504 h bei 750 °C unter BK-Asche mit SO₂ im Rauchgas

Alloy 617 hat im Vergleich zu den anderen Werkstoffen in einigen Untersuchungsbereichen einen völlig anderen Schichtaufbau (Abbildung 46 a). Hier bildet sich eine laminar aufgebaute Deckschicht mit

abwechselnden Lagen Cr_2O_3 und MoS_2 aus. Die EDX-Spektren zu den bezeichneten Punkten befinden sich im Anhang (Abbildung 82, S. 119 und Abbildung 83, S. 121).

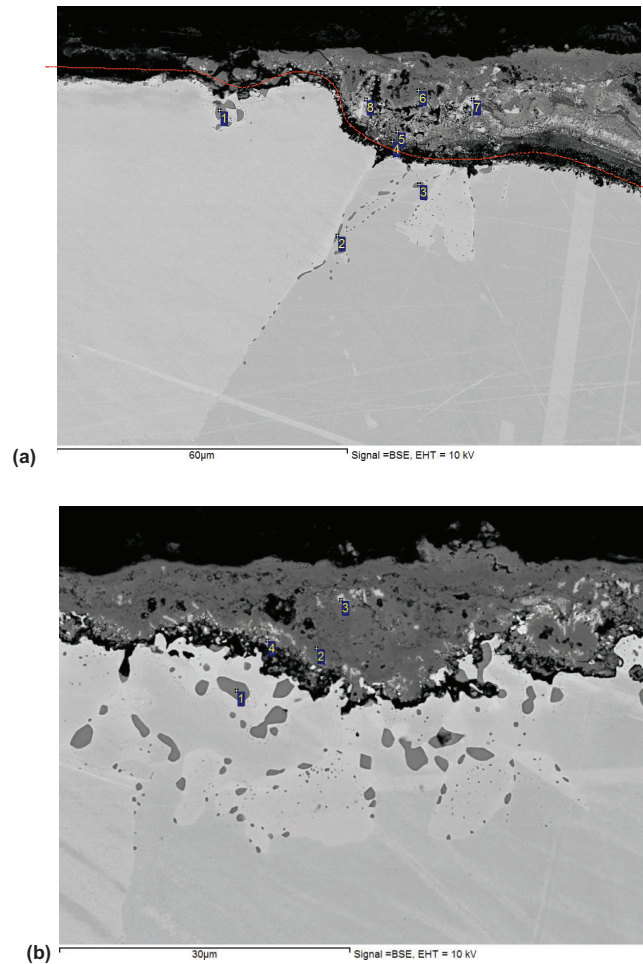


Abbildung 46: Alloy 617 unter BK-Asche nach 504 h bei 750 °C

Unterhalb der laminar aufgebauten Deckschicht findet man keine Sulfide in der Legierungsmatrix. Der Mo-Anteil in der Deckschicht bindet Schwefel ab, bevor dieser zur Legierungsmatrix gelangt.

Bei Deckschichten die nur inselartige Einschlüsse von MoS_2 besitzen, findet in der Legierungsmatrix Sulfidierung statt (Abbildung 46 b). Dieser Typus Deckschicht verzahnt leicht mit der Legierung und enthält einige Poren und Löcher. Die REM-Aufnahmen machen deutlich, dass die Deckschichten infolge von Spalt- bzw. Rissbildung an der inneren Phasengrenze (gestrichelte Linie in Abbildung 46 a), nicht fest mit der Legierung verbunden sind und vom Werkstoff abplatzen können.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.3.2 Alloy 263, 617 und 740 in SK-Asche 504-h-Proben

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Probenstücke eingebettet in synth. SK-Asche (Abbildung 47 – Abbildung 49) zeigen, genauso wie es nach den Beizversuchen zu erwarten war, keine Auffälligkeiten. Ein deutlicher Angriff auf die Probenoberfläche ist nicht erkennbar. Die Proben bilden dünne, wenig bis gar nicht mit der Legierungsmatrix verzahnte Oxidschichten. In unterschiedlich starker Ausprägung findet innere Oxidation statt.

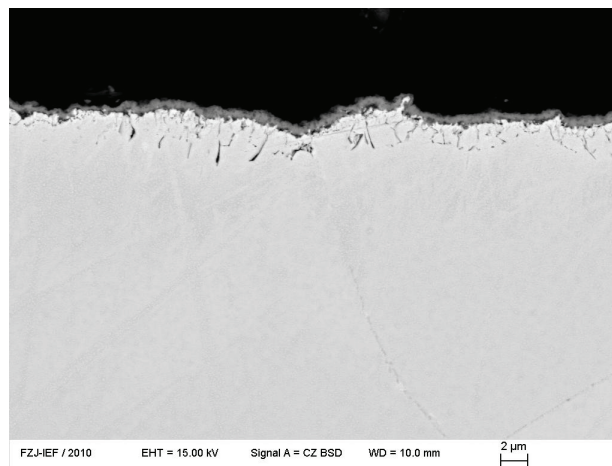


Abbildung 47: Alloy 263 nach 504 h in SK-Asche, 750 °C, 0,5 Vol-% SO₂

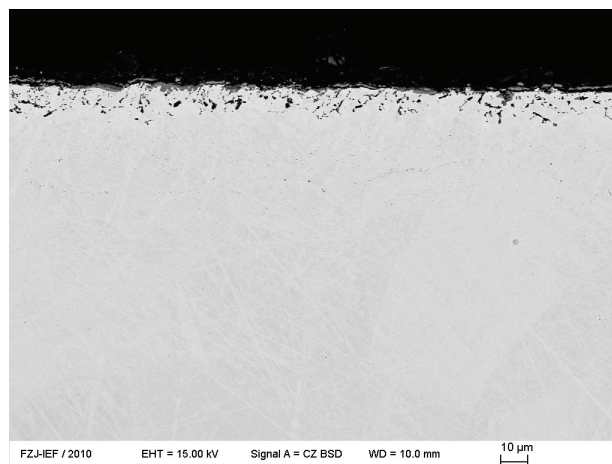


Abbildung 48: Alloy 617 nach 504 h in SK-Asche, 750 °C, 0,5 Vol-% SO₂

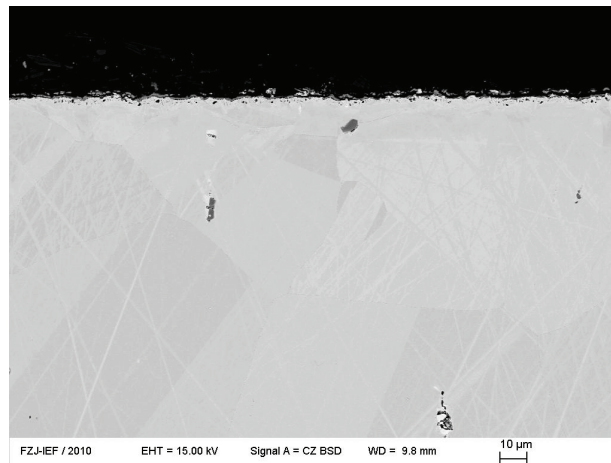


Abbildung 49: Alloy 740 nach 504 h in SK-Asche, 750 °C, 0,5 Vol-% SO₂

4.3.3 Auslagerungszeit bis 2016 h Alloy 740, 750 °C

Da der Werkstoff Alloy 740 in den Auslagerungsversuchen bis 504 h in beiden synthetischen Aschemischungen die niedrigsten Masseverlusten aufweist, werden die Untersuchungszeiten für diesen Werkstoff auf bis zu 2016 h verlängert.

Die Masseverlusten sind in Abs. 4.2.3 dargestellt, hier werden die metallographischen Untersuchungen anhand von Rückstreubildern und Elementmappings erörtert. Für diese Versuchsreihe werden die Probestücke in beiden synth. Aschen unter Rauchgas mit 0,5 Vol-% SO₂ für t = 1584 und 2016 h bei einer Temperatur von 750 °C im Ofen korrodiert.

4.3.4 BK-Asche 1584 h

Abbildung 50 zeigt das Rückstreubild und die Elementmappings von Alloy 740 nach 1584 h Auslagerung in synth. BK-Asche. Man erkennt, dass eine auf der Probenoberfläche vorhanden gewesene Oxidschicht abgeplatzt ist. Die Reste dieser Schicht haben eine Dicke von ca. 6,5 µm, ohne in die Schicht eingebautem Eisenoxid und eine maximale Dicke von etwa 16 µm mit in die Schicht eingebautem Eisenoxid (Teilbild a, c und i). Da der Werkstoff selbst keine nennenswerten Eisengehalte (Alloy 740 0,24 Masse-% Fe) hat, ist davon auszugehen, dass dieses Eisenoxid von der Asche (BK-Asche 7,0 Masse-% Fe₂O₃) stammt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

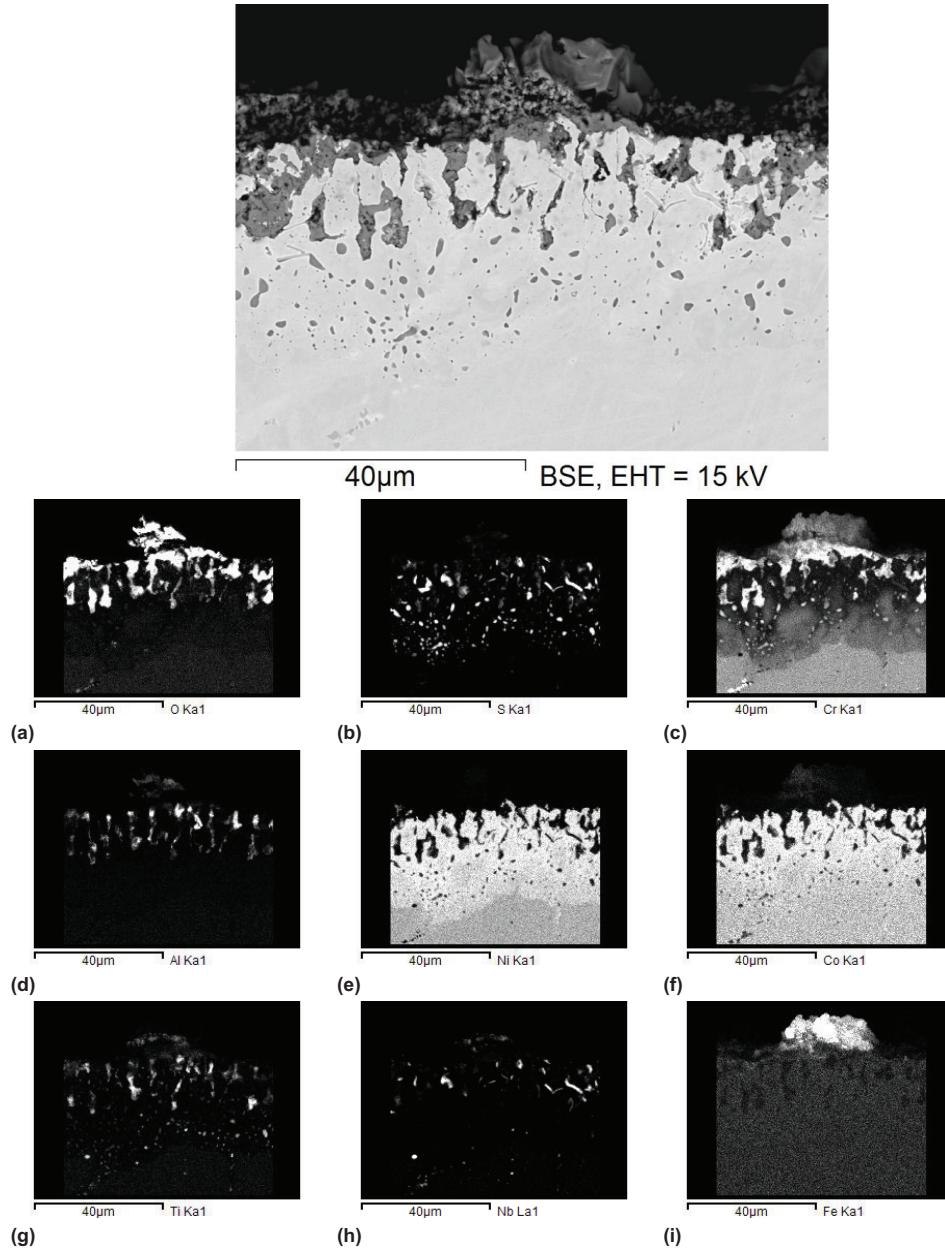


Abbildung 50: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 1584 h Prüfdauer bei 750°C in synth. BK-Asche und 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas

Aluminiumoxid (a und d) wächst unterhalb der Chromoxidschicht stängelig in die Werkstoffmatrix ein und bildet keine zusammenhängende, geschlossene Schicht. Unterhalb der Chromoxidschicht findet man eine ausgeprägte Chromverarmungszone mit einer Tiefe von 32 μm. Innerhalb dieser Verarmungszone haben

sich Chromsulfide gebildet. Durch Bildung von Sulfiden wird das Chrom immobil und steht nicht mehr zur Schichtbildung zur Verfügung. Die Chromverarmungszone ist nach visuellem Eindruck mit scharfer Abgrenzung etwa in der halben Tiefe zweigeteilt. Der Bereich unmittelbar unterhalb der Oxidschicht verfügt über fast keine Chromreserven, während der Bereich an der Legierungsmatrix im Mapping heller erscheint und einen geringen Chromrestgehalt besitzt. Möglicherweise diffundiert das Chrom in dem Bereich, der durch innere Aluminiumoxidation und ausgeprägter Sulfidierung über eine höhere Anzahl potentieller Diffusionspfade verfügt, schneller zur Oxidschicht als die Legierungsmatrix nachzuliefern im Stande ist. Dieser Effekt könnte die Erklärung für den scharfen Grenzbereich innerhalb der Verarmungszone sein.

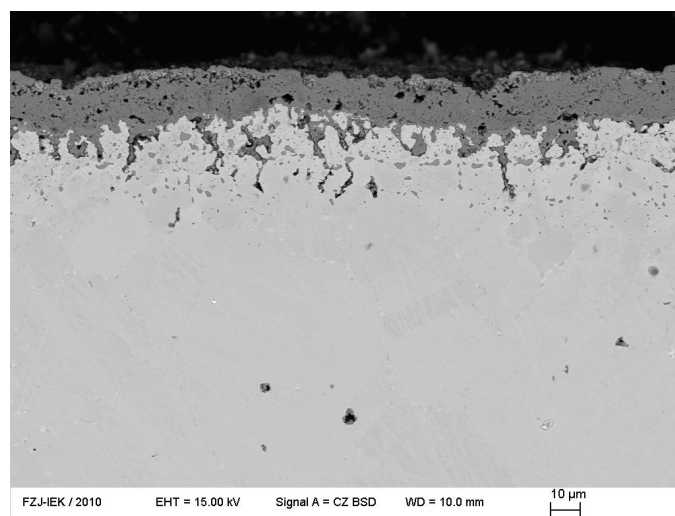


Abbildung 51: Rasterbild von Alloy 740 nach 1584 h, 750 °C. Medium BK-Asche und 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas

Der in Abbildung 50 dargestellte Bereich repräsentiert nur einen Ausschnitt der untersuchten Proben, zum direkten Vergleich stellt Abbildung 51 einen Bereich der Deckschicht auf Alloy 740 dar, bei dem das Oxid erhalten ist. Dieser Bereich der Probenoberfläche zeigt eine besser ausgebildete Schicht, die mutmaßlich bessere Schutzeigenschaften besitzt. Innerhalb der Schicht findet man dennoch Poren und Risse, die Ausgangspunkt einer Delaminierung der Oxidschicht werden können.

4.3.5 BK-Asche 2016 h, 750 °C

Nach 2016 h Auslagerungsdauer ist die Chromverarmungszone auf 45 µm (+ 13µm_{1584 h}) und die Sulfidierungstiefe auf 57 µm (+ 25 µm_{1584 h}) angewachsen (Abbildung 52). Aus den EDX-Mappingbildern ist ersichtlich, dass Eisenoxid (a und i), aus der Asche stammend, in die Oxidschicht eingebaut wird und Chrom durch die Oxidschicht in die Asche ausdiffundiert (c). Dieser Effekt wird nur an den Stellen der Untersuchungsfläche gefunden, an denen Aschebestandteile fest anhaften. Diese Ausdiffusion von Chrom verursacht innerhalb der Chromoxidschicht, infolge von Materialmangel, Poren und Löcher. Diese können mit

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

der Zeit nicht ausheilen, da aus der Chromverarmungsschicht keine ausreichende Menge Chrom nachgeliefert werden kann. In der Folge büßt die Zunderschicht ihre schützende Wirkung ein.

Deshalb stellt sich kein stationärer Zustand ein, wie er bei Ausbildung einer perfekten, völlig ausgeheilten, geschlossenen Oxidschicht gegeben wäre. Der Konzentrationsgradient der die Triebkraft der Chromdiffusion darstellt, ist nicht ausgeglichen. Aus den Teilbildern c und i lässt sich auf Bildung von Chromeisenstein FeCr_2O_4 außerhalb der Oxidschicht in der Asche schließen.

Durch die andauernde Ausdiffusion von Chrom in die Asche wird dieser Konzentrationsgradient zudem steiler, was letztlich zur Bildung eines chromfreien Bereiches innerhalb der Legierungsmatrix führt (c in Abbildung 52). Im Fall des Abplatzens der verbliebenen Oxidschicht wird das fast chromfreie Legierungsmetall freigelegt. Der daraufhin einsetzende Korrosionsangriff verläuft dann mit entsprechend großen Reaktionsumsätzen.

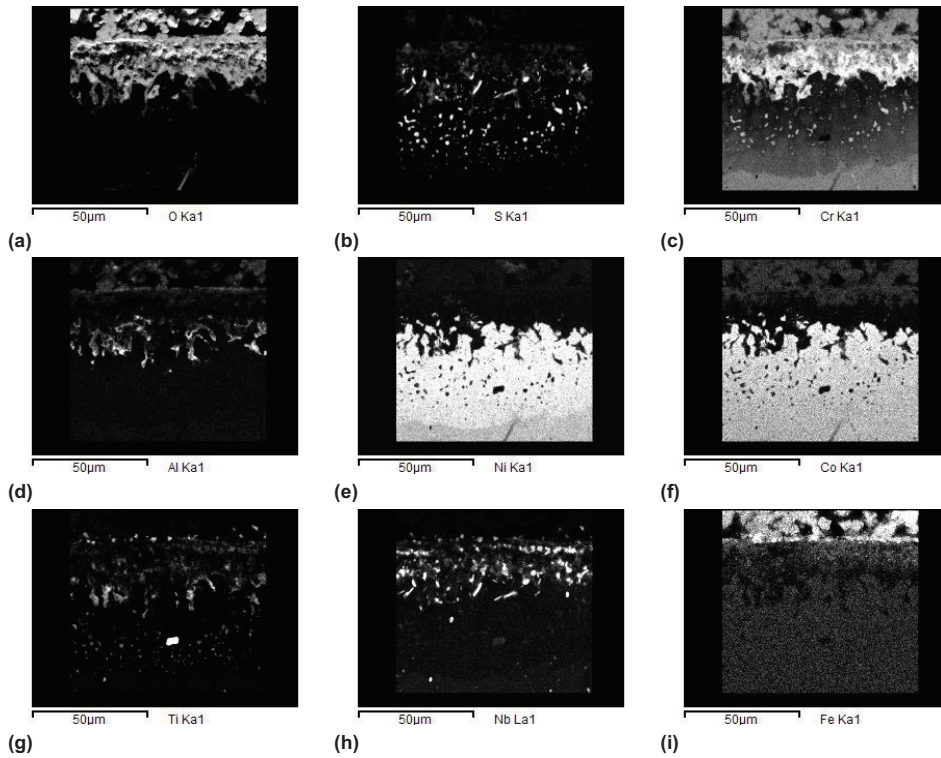
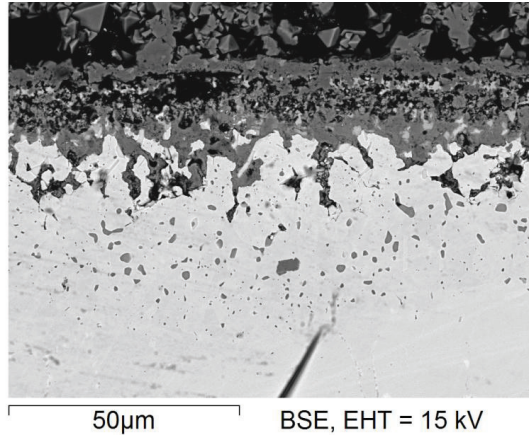


Abbildung 52: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 2016 h Prüfdauer, 750 °C in synth. BK-Asche und 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abbildung 53 zeigt einen Probenbereich mit dichter Chromoxidschicht, die deutlich weniger Poren enthält und somit eine höhere Schutzwirkung hat. In diesem Bereich sind keine anhaftenden Aschereste auszumachen. Dies ist ein weiteres Indiz für die schädliche Wirkung anhaftender Asche.

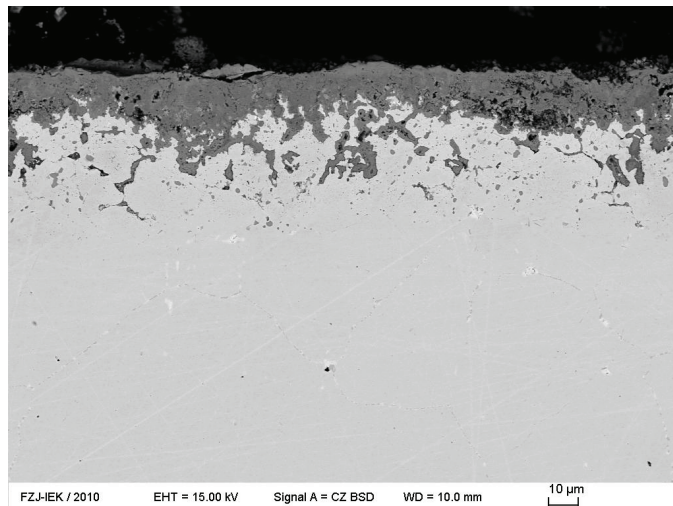


Abbildung 53: Rasterbild von Alloy 740 nach 2016 h, 750 °C. Medium BK-Asche und 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas

4.3.6 SK-Asche 1584 h und 2016 h, 750 °C

In den Auslagerungsversuchen unter SK-Asche mit 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas bilden sich bei 750 °C nach 1584 h (Abbildung 54) und nach 2016 h (Abbildung 55) dichte, gut ausgeheilte Chromoxidschichten mit einer Dicke von jeweils 2 bis 3 µm, unterhalb dieser keine ausgeprägten Chromverarmungszonen existieren. Dies spricht dafür, dass sich vor Ablauf der Versuchsdauer ein stationärer Zustand einstellt und weiteres Schichtwachstum ausbleibt oder sehr langsam fortschreitet. Dieser stationäre Zustand scheint bereits nach etwa 100 h erreicht (vgl. Abs. 4.2.3, Abbildung 42). Der Chromgehalt der Legierungsmatrix wird nicht aufgezehrt und stünde nach einem eventuellen Abplatzen der vorhandenen Cr₂O₃-Schicht zur Generierung einer neuen Schutzschicht zur Verfügung.

Entlang der Korngrenzen erfolgt innere Al₂O₃-Bildung (Abbildung 54, Abbildung 55, a-d). Entsprechend der geschlossenen Chromoxidschicht ist das Sauerstoffangebot unterhalb dieser Deckschicht so gering, dass nur noch Aluminium oxidiert werden kann (vgl. Abbildung 10, Abs. 2.7.1).

Die gute Ausprägung der Chromoxiddeckschicht ist ebenfalls ausschlaggebend dafür, dass die Sulfidierung deutlich weniger ausgeprägt bei den Versuchen in SK-Asche auszumachen ist, als bei den Versuchen mit BK-Asche (s. Abb. 50, 52).

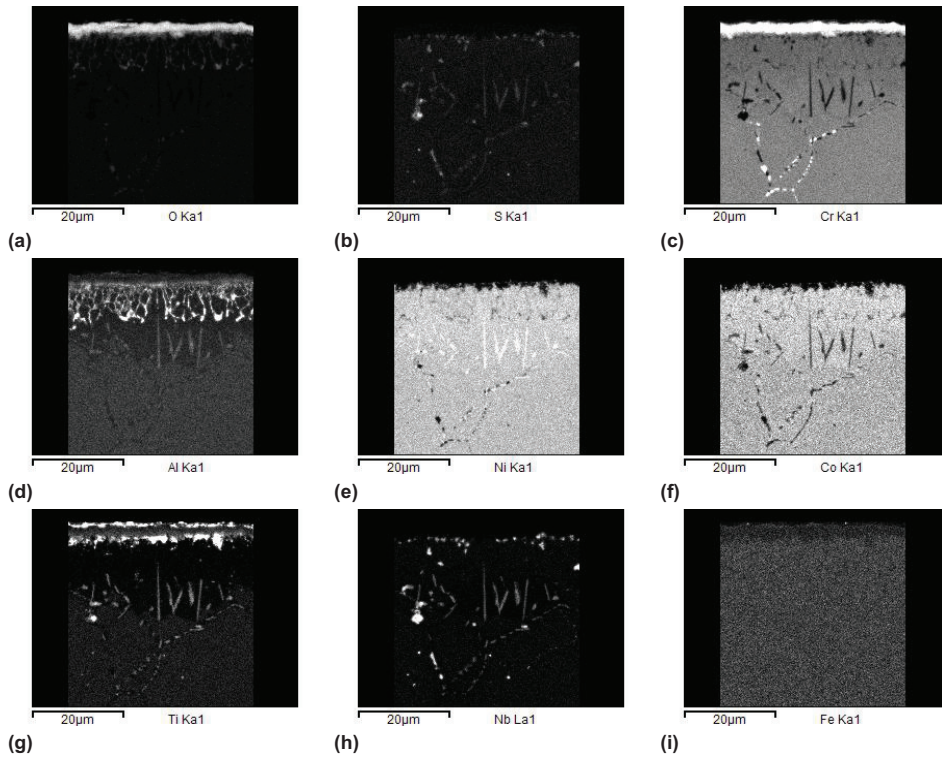
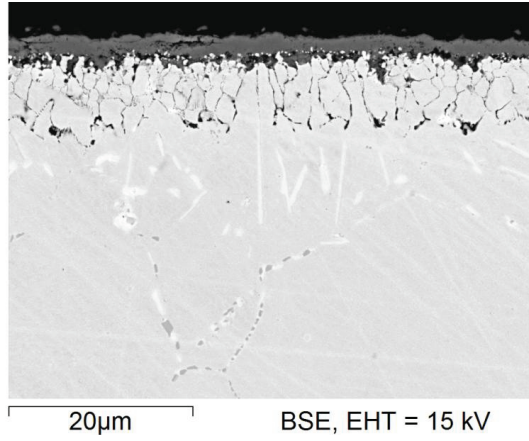


Abbildung 54: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 1584 h Prüfdauer in synth. SK-Asche und 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

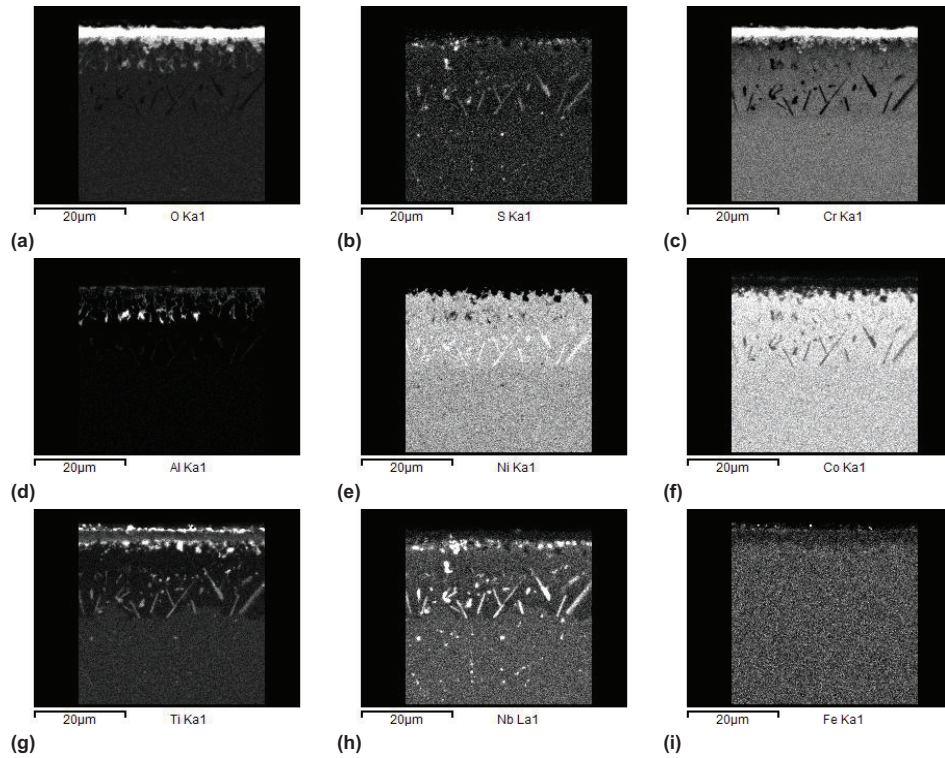
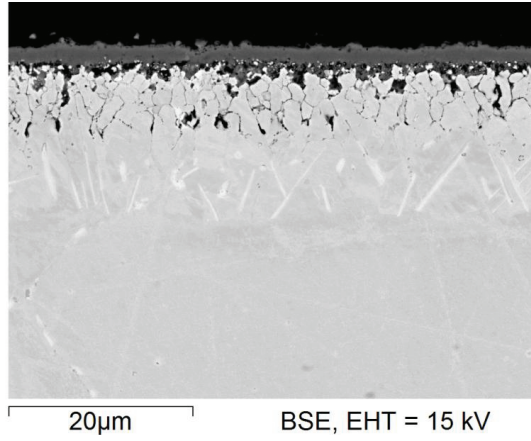


Abbildung 55: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 2016 h Prüfdauer in synth. SK-Asche und 0,5 Vol-% SO₂ im Rauchgas

In die Chromoxidschichten werden keine Eisenoxide eingebaut, wie es bei den Untersuchungen mit BK-Asche der Fall ist. Dies liegt zum einen an der geschlossenen Chromoxidschicht und zum anderen vor allem auch daran, dass diese Asche nicht an der Probe anhaftet.

4.3.7 Erfasste Profildaten nach Korrosionsuntersuchung

Die Abbildung 56 bis Abbildung 58 zeigen die mit REM-Untersuchungen Abs. 4.3 ermittelten Profildaten der Werkstoffe 263, 617 und 740. Angegeben sind jeweils die maximal nachgewiesenen Dicken der Oxidschichten, die maximale Tiefe der inneren Sulfidierung und die erkennbaren maximalen Breiten der Chromverarmungszonen. Chromverarmungszonen lassen sich sicher mit EDX-Elementmapping nachweisen. Anhand von REM-Rückstreubildern ist die Verarmungszone erkennbar, wenn die Beschleunigungsspannung des Mikroskops nicht größer als 10 kV beträgt (beispielsweise Abbildung 44). Wird als Beschleunigungsspannung 15 kV gewählt sind diese Informationen, obwohl eine Chromverarmungsschicht vorhanden ist, nicht mehr zugänglich⁹, das Bild wird „überstrahlt“ (Rückstreubild in Abbildung 52). Der Z-Kontrast, der bei REM-Rückstreubildern aus den mittleren Ordnungszahlen resultiert und qualitative Rückschlüsse –keine Analyse– auf die chemische Zusammensetzung des Probenbereichs erlaubt, ist bei höheren Anregungsenergien deutlich schwächer.

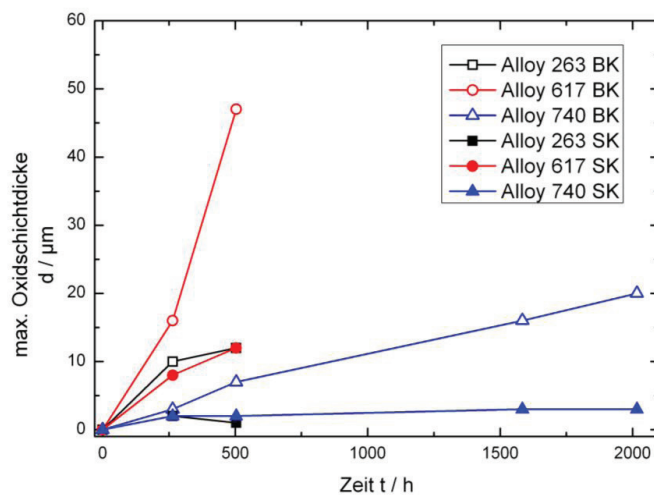


Abbildung 56: Maximale Oxidschichtdicken

⁹ Diese Aussage gilt nicht allgemein, sondern für die hier vorliegenden experimentellen Parameter.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

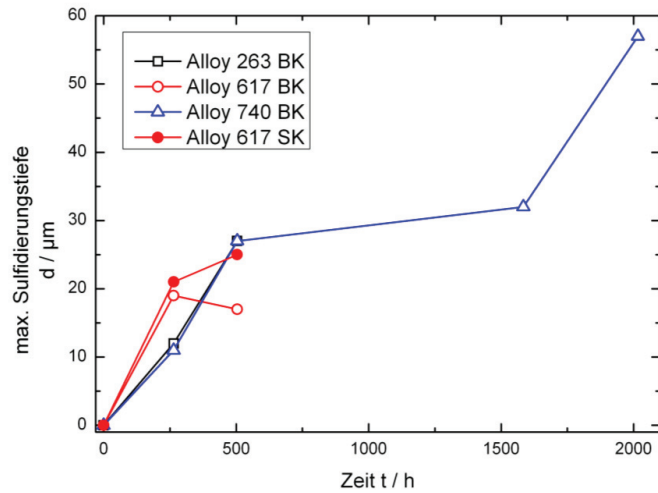


Abbildung 57: Maximale Sulfidierungstiefen

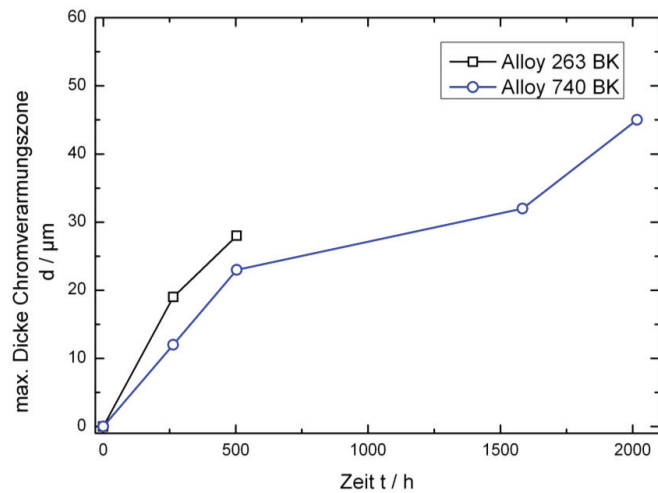


Abbildung 58: Maximale erkannte Dicke der Chromverarmungszone

Für eine Betriebsdauerprognose ist u. a. der Wandstärkenverlust eine wichtige Kenngröße. Dieser Wert kann prinzipiell aus den maximalen Sulfidierungstiefen entnommen werden, da diese Bereiche nicht mehr mit dem ursprünglichen Werkstoff übereinstimmen. So muss man davon ausgehen, dass sich die querschnittsabhängigen mechanischen Eigenschaften (Festigkeit) des Bauteils verändert haben. Trotzdem

wird hier darauf verzichtet, anhand der vorliegenden Profildaten Prognosen zur sicheren Betriebsdauer zu geben. Diese Vorgehensweise verbietet sich alleine anhand der im Vergleich zur angestrebten Lebensdauer eines Kraftwerks (30 Jahre – 263.000 Stunden) sehr kurzen Untersuchungszeitspannen von maximal 2.000 Stunden. Das entspricht 0,75% der anvisierten Lebensdauer der Bauteile.

4.3.8 Mögliche Bildung eines Chromeisen-Spinells in anhaftender Asche

In Abs. 4.3.5 ist die mögliche Bildung von FeCr_2O_4 (Chromeisenstein) anhand der REM-Bilder diskutiert. Eine denkbare Reaktionsroute zeigt Abbildung 59.

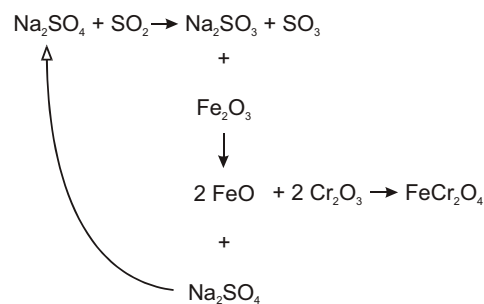


Abbildung 59: Mögliche Reaktionsroute zur Bildung des Spinells.

In einem ersten Reaktionsschritt bildet sich in stark endothermer Reaktion, $\Delta_r G_{750^\circ\text{C}} = 206,8 \text{ kJ/mol}$, mit geringem Umsatz Natriumsulfit und Schwefeltrioxid aus Natriumsulfat und Schwefeldioxid. Die anschließende Reduktion von Eisen(III)-oxid (Hämatit) zu Eisen(II)-oxid (Wüstit) durch Natriumsulfit ist exotherm, $\Delta_r G_{750^\circ\text{C}} = -49,0 \text{ kJ/mol}$ und würde mit Energiegewinn und entsprechendem Umsatz verlaufen. Die anschließende Umsetzung zu FeCr_2O_4 (Chromeisenstein) ist ebenfalls exotherm, $\Delta_r G_{750^\circ\text{C}} = -46 \text{ kJ/mol}$. Zu der in Abbildung 59 beschriebenen Reaktionssequenz existiert für den Kraftwerksprozess eine alternative Reaktionsroute, hier könnte der erste Schritt die exotherme Umsetzung



mit $\Delta_r G_{750^\circ\text{C}} = -200,5 \text{ kJ/mol}$ sein.

Das Phasendiagramm in Abbildung 60 verdeutlicht ebenfalls, dass alle vorgeschlagenen Metalloxide bei der untersuchten Temperatur in Abhängigkeit des vorherrschenden Sauerstoffpartialdrucks beständig sind.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

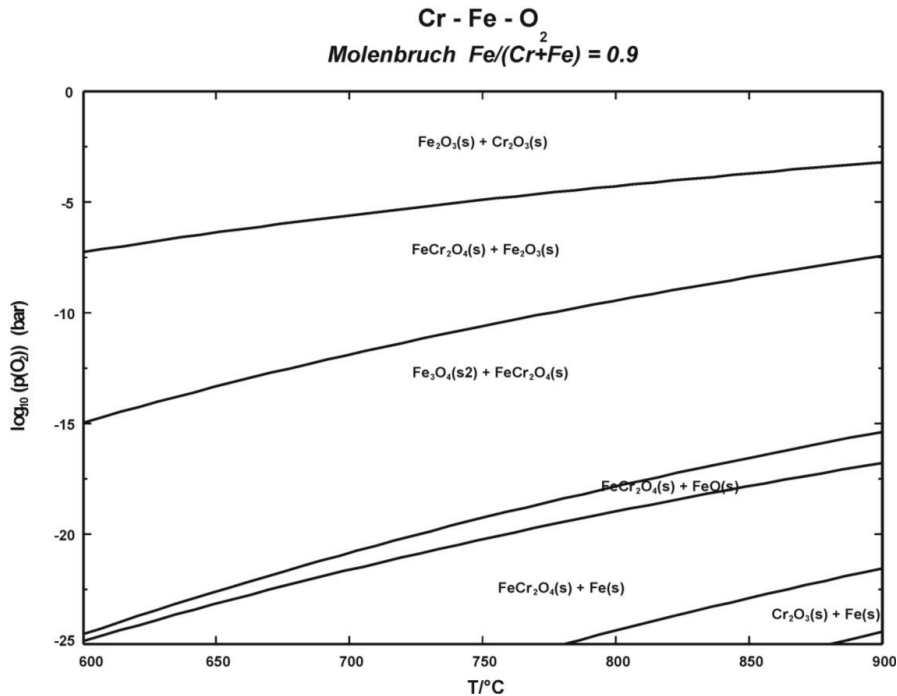


Abbildung 60: Phasendiagramm zur Spinellbildung innerhalb der anhaftenden Asche

Aufgrund beider vorgeschlagener Reaktionswege kommt es nicht zu einem Ausgleich der Chrom(III)-oxid Aktivitäten zwischen Oxidschicht und Asche, so dass der Aktivitätsgradient der Diffusion mit der Zeit nicht flacher verläuft und sich die Diffusion verlangsamt. So kommt es zu einer andauernden Auswärtsdiffusion der Chrom-Ionen in die BK-Asche und den ausgeprägten Chromverarmungszonen innerhalb der metallischen Matrix der Werkstoffe (siehe Abbildung 43, Abbildung 45, Abbildung 50 und Abbildung 52). Mit REM findet man auch Probenbereiche mit dichter Chromoxidschicht, die deutlich weniger Poren enthält und somit eine höhere Schutzwirkung hat. In diesem Bereich sind keine anhaftenden Aschereste auszumachen, was ein weiteres Indiz für die schädliche Wirkung anhaftender Asche ist.

4.4 Auslagerungsversuche Modellaschen

Die Versuche mit den Modellaschen sollen klären, welchen Einfluss die einzelnen Aschekomponenten und der SO_2 -Gehalt auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe haben. Aus den Versuchen in BK-Asche am Werkstoff Alloy 617 (Abs. 4.2, Abbildung 35) ist zu erkennen, dass dieser Werkstoff bereits nach 264 h Prüfdauer große Masseverlusten zeigt. Der korrosive Angriff auf diesen Werkstoff ist demnach schon nach dieser relativ kurzen Zeit genügend groß, um Unterschiede im korrosiven Verhalten der Modellsysteme zu erkennen und diese bewerten zu können. Als Modellsysteme werden die Bestandteile der synthetischen Aschen extrahiert und als Reinkomponente sowie in Mischung mit einem synthetischen Na_2SO_4 - K_2SO_4 -Eutektikum untersucht. Das Alkalisulfat-Eutektikum ist eine weitere Modellmischung, da hier zu erwarten ist, dass der Angriff auf den Werkstoff besonders groß sein wird. Des Weiteren wird der SO_2 -Gehalt im Rauchgas variiert um auch dessen Einfluss herausarbeiten zu können.

Um den Probendurchsatz zu erhöhen, wird die Prüfdauer der Auslagerungsversuche der Modellsysteme auf 240 h verkürzt. Die ursprünglich angestrebte Reduzierung der Auslagerungszeiten auf 168 h (7 Tage) erschien als zu optimistisch da nach dieser Zeit die Angriffintensität eventuell zu gering ist, um eine verlässliche Differenzierung in der Korrosivität der angreifenden Medien zu erzielen.

4.4.1 Variation des Volumengehaltes SO_2 in Simulationsrechnung

In Abbildung 61 sind die mit FactSage berechneten Partialdrücke der bei den Versuchen mit Modellaschen verwendeten Rauchgase R1 – R3 (siehe Tabelle 14, S. 43) über den synthetischen Aschen A1 und A2 aufgetragen. Die SO_2 -Gehalte in den simulierten Rauchgasen sind R1: 0,5 Vol-%; R2: 0,05 Vol-% und R3: 0 Vol-%. Der sich einstellende SO_x -Partialdruck, Summe der Partialdrücke SO_2 und SO_3 , bei den Berechnungen mit R3 entspricht dem Dampfdruck über den in den synth. Aschen enthaltenen Sulfaten. Im Diagramm ist der Bildungsdruck von Nickelsulfat sowie die Schmelztemperatur des Nickelsulfat-Natriumsulfat-Eutektikums eingetragen. Links oberhalb des Schnittpunktes der beiden Kurven liegen die theoretisch notwendigen Bedingungen für HT-Korrosion Typ-II vor. In diesem Quadranten kann sich Nickelsulfat bilden und der Schmelzpunkt des Eutektikums mit Na_2SO_4 ist überschritten.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

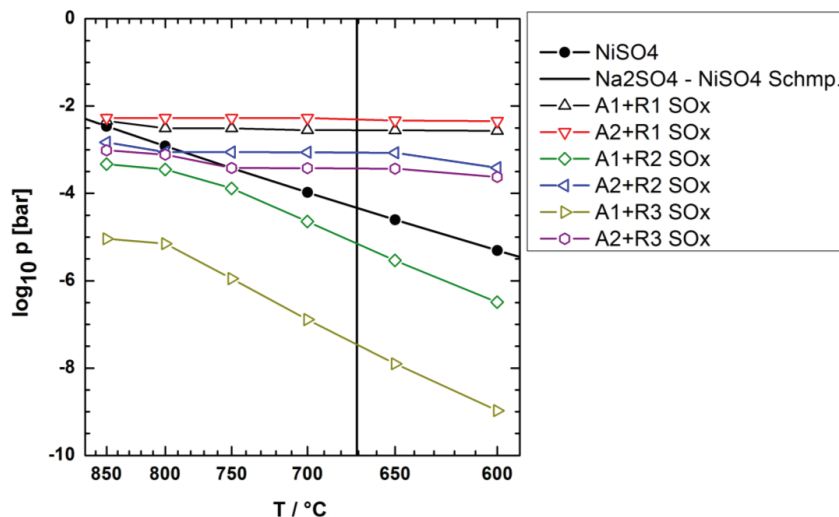
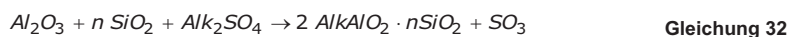


Abbildung 61: Mit FactSage berechnete Partialdrücke der Summe (SO₂ + SO₃) im Temperaturintervall von 600 °C bis 850 °C. Zusätzlich ist die notwendige SO₂-Partialdruck zur Bildung von NiSO₄ angegeben.

Aus der Auftragung ist zu entnehmen, dass die Korrosivität des Systems von der Asche und dem SO_x-Gehalt des Rauchgases bestimmt ist. Die Systeme A1+R3 und A1+R2 sind nach der Simulationsrechnung unkritisch.

Die Berechnungen deuten daraufhin, dass alle Systeme mit einem Rauchgasgehalt von 0,5 Vol-% SO₂ (A1/A2 + R1) korrosiv sind, dies ist in den vorhergegangenen Experimenten bestätigt. Die Intensität des Angriffs kann über thermodynamische Modellrechnungen aber nicht vorhergesagt werden.

Die unerwartete Aggressivität der Systeme (A2+R2 bzw. A2+R3) ist in der von der Software prognostizierten Bildung von Alkali-Alumosilikaten und der damit einhergehenden Freisetzung von SO₃ zu erklären.



Der deutlich geringere Gehalt von SiO₂ bzw. Kaolin in der synth. Asche A1 ließe eine Umsetzung nach Gleichung 32 nicht in dem Maße zu, dass sich hierdurch kritische Bedingungen einstellen.

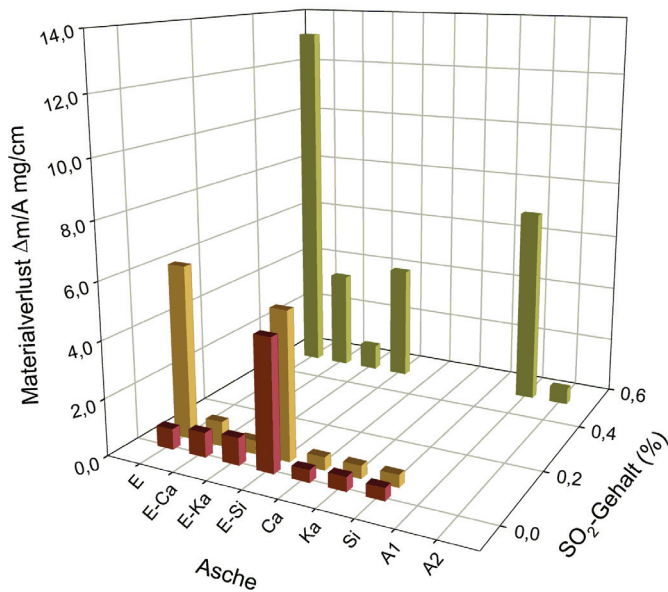
4.4.2 Ergebnisse der Auslagerungsversuche mit Modellaschen

In Abbildung 62 sind die nach elektrochemischen Entzundern ermittelten Masseverluste nach Auslagerung der Legierung Alloy 617 in verschiedenen Modellaschen und unter synth. Rauchgasen mit differierendem SO₂-Druck aufgetragen.

Die Probenstücke werden ebenso wie in den vorangegangenen Versuchen in der jeweiligen Aschemischung eingebettet und in den auf 750 °C geheizten Ofen platziert. Nach Ablauf der Prüfdauer werden die Probenschiffchen aus dem temperierten Ofen entnommen.

Masseverluste der Modellaschen bei variierendem SO₂-Gehalt

Material: Alloy 617; Temperatur: 750°C; Zeit 240 h



Die Kurzzeichen bedeuten:

E-Eutektikum (Na/K)₂SO₄

ECa-Eutektikum+Calciumsulfat

EKa-Eutektikum+Kaolin

ESi-Eutektikum+Siliziumdioxid

und zum Vergleich die synth.
Aschegemische

A1 (Braunkohleasche)

und

A2 (Steinkohleasche)

aus den vorhergehenden
Versuchsreihen

Abbildung 62: Auftragung der Materialverluste der Versuche in Modellasche bei differierender Schwefeldioxidaktivität im Rauchgas.

Die ermittelten Masseverluste sind zusätzlich in Tabelle 17 eingetragen.

Tabelle 17: Masseverluste Alloy 617 zu Abbildung 62

mg/cm ²		E	ECa	EKa	ESi	Ca	Ka	Si	A1	A2
R3	0 Vol-% SO ₂	0,729	0,866	0,960	4,595	0,433	0,498	0,433		
R2	0,05 Vol-% SO ₂	6,105	0,864	0,472	5,180	0,449	0,449	0,431		
R1	0,5 Vol-% SO ₂	13,158	3,603	0,931	4,170				6,990	0,590

Aus der Tabelle 17 ist zu entnehmen, dass der Schwefeldioxidgehalt, wie ohnehin zu erwarten ist, wesentlichen Einfluss auf die Angriffsintensität ausübt. Je kleiner der SO₂-Gehalt bzw. die SO₂-Aktivität, desto geringer fällt der korrosive Angriff auf den Werkstoff aus. Dies gilt nahezu unabhängig von der eingesetzten Aschemischung. Bei SO₂-Aktivitäten unterhalb der notwendigen Aktivität zur Bildung von Nickelsulfat dominiert die sauerstoffinduzierte Oxidation des Materials.

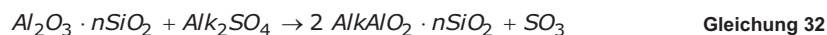
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die niedrigen SO₂-Gehalte der Rauchgase R2 und R3 verursachen bei den Reinsubstanzen CaSO₄, SiO₂ und Kaolin nahezu die gleichen Masseverluste nach Entzunderung. Dies deutet daraufhin, dass diese Modellsysteme durch den gleichen Korrosionsmechanismus geschädigt werden. Berücksichtigt man den Materialverlust von 0,24 mg/cm² aus dem Beizprozess, belaufen sich die korrigierten Masseverluste auf 0,19 (SiO₂ + R2) bis 0,21 mg/cm² (Kaolin + R3). Mit der in Abs. 4.2.1 gegebenen Umrechnung, 1 g Cr (Entzunderungsverlust) ≅ 2,923 g Cr₂O₃ (Massezunahme), bilden sich nach 240 h 0,55 mg/cm² Chrom(III)-oxid.

Ähnlich geringe Angriffsintensitäten zeigen die Systeme R1 – EKa, – A2; R2 – ECa, – EKa und R3 – E, – ECa, – EKa. Die Reihe Eutektikum zeigt keinerlei Überraschung. Die Angriffsintensität steigt mit dem SO₂-Gehalt im Rauchgas. Dieses Aschegemisch ist so aggressiv, dass die Angriffsintensität schon bei 0,05 Vol-% SO₂ eine vergleichbare Stärke erreicht wie das System synth. BK-Asche mit dem Rauchgas R1. Erhöht man den Schwefeldioxidanteil im Rauchgas auf 0,5 Vol-%, so ist der Masseverlust mit 13,16 mg/cm² der größte aller durchgeführten Versuchsreihen. Dieses Ergebnis bestätigt die eingangs an diese Untersuchungsreihe gestellten Erwartungen und bekräftigt den in der Literatur beschriebenen Mechanismus der Heißgaskorrosion Typ-II.

Zugaben von CaSO₄ oder Kaolin zum eutektischen Alkalisulfatgemisch vermindern bei Anwesenheit von Schwefeloxiden im Rauchgas die Korrosivität deutlich, während die Ergebnisse bei den Modellsystemen E, ECa und EKa mit dem Rauchgas R3 vergleichbar ausfallen.

Die Verminderung der Aggressivität lässt sich bei Kaolin mit der Bildung von Alkali-Alumosilikaten nach Gleichung 32 erklären.



Nach dieser Reaktionsgleichung wird der SO₃-Partialdruck erhöht. Da aber gleichzeitig die Konzentration an freien Alkalisulfaten reduziert wird, kommt es nicht –im ursprünglichen Ausmaß– zur Bildung schmelzflüssiger Beläge.

Im Vergleich der System Ka+R2 bzw. Ka+R3, Kaolin repräsentiert hierbei einen eher inerten Belag, findet man im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Angriffsintensitäten. Die Korrosivität dieser beiden Systeme ist vom Schwefeldioxidgehalt unabhängig. Zieht man zusätzlich noch die Untersuchungen von Zurek und Quadackers [86] im Vergleich heran, erkennt man, dass die Anwesenheit des Belags Kaolin die Angriffsstärke erhöht.

Tabelle 18: Massezunahme (* : korrigiert und umgerechnet) ohne Belag bzw. mit Kaolin (inert)

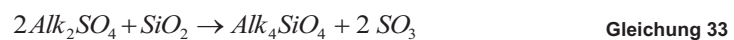
Alloy 617	Ar-50%H ₂ O ⁺	Ka+R2	Ka+R3	EKa+R1
Massezunahme mg/cm ²	0,16	0,6 *	0,6 *	2,0 *
Zeit t/h	258	240	240	240

⁺ [86]

Steht zusätzlich zum Belag auch noch kondensiertes Alkalisulfat zur Verfügung, so sind die Angriffsintensitäten nochmals erhöht (Tabelle 18).

Die Bildung flüssiger Beläge aus Alkalisulfaten und Nickelsulfat im Falle von Nickelbasislegierungen ist eine wesentliche Bedingung für die Stabilisierung des Heißgaskorrosion Typ-II Mechanismus (siehe Abs. 2.8) und wird durch diese Untersuchungen bestätigt. Die Wirkung von CaSO_4 beruht vermutlich auf einer Schmelzpunkterhöhung des Calcium-/Nickelsulfatgemisches auf 917 °C nach [87], so dass es bei der Versuchstemperatur nicht zur Bildung von flüssigen Belägen kommt.

Die Versuche mit SiO_2 zeigen mit allen Rauchgasen unerwartet hohe Masseverluste vergleichbar der Angriffsintensität von synthetischer BK-Asche mit dem Rauchgas R1 sowie dem Modellsystem Eutektikum mit R2. Die Erklärung für dieses Phänomen könnte in der Bildung von Alkalisilikaten liegen.



Diese Reaktion liefert den für die Stabilisierung des Angriffs notwendigen Schwefeltrioxid, aber die Alkalisulfate sind nicht vollständig umgesetzt. Der Umsatz nach Gleichung 33 ist eher gering, dies zeigt sich darin, dass das System ESi+R3 (ohne SO_2 im Rauchgas) im Vergleich zum System ESi+R2 weniger korrosiv ist (vgl. Abbildung 62 und Tabelle 17).

4.5 Vergleich mit Wasserdampfoxidation

In Abs. 4.4.2 wurden die auf Massezunahme korrigierten Angriffsintensitäten der Modellsysteme zwischen $0,56$ und $0,61\text{ mg/cm}^2$ angegeben. Im direkten Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen von J. Zurek und W. Quadackers [86] bedeuten diese Werte für den Werkstoff Alloy 617, $m = 0,15\text{ mg/cm}^2$ in Ar-50%- H_2O **ohne** Beläge (siehe Abbildung 63 b), dass unter Belägen die Korrosivität um ca. den Faktor 4 ansteigt. Daraus lässt sich schließen, dass die Beläge unabhängig von ihrer Zusammensetzung und/oder das Rauchgas einen erheblichen Einfluss auf die Korrosivität des Systems ausüben. Weitere Anzeichen für die Belagaktivität sind die EDX-Elementmappings zu den Versuchen in Abs. 4.3.3. Dort wird gezeigt, dass die Beläge, sofern sie mit der Werkstoffoberfläche versintern (siehe Abs. 2.4), in der Lage sind, schichtbildende Ionen zu lösen und in die oxidische Belagsmatrix aufzunehmen. Dieser Vorgang stört zum einen die Bildung einer schützenden Oxidschicht, zum Anderen bewirkt dies eine Abreicherung des Gehalts der Schichtbildner innerhalb der Werkstoffmatrix unterhalb der Oxidschicht wie Abbildung 43, Abbildung 45, Abbildung 47 und Abbildung 49 zu entnehmen ist.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

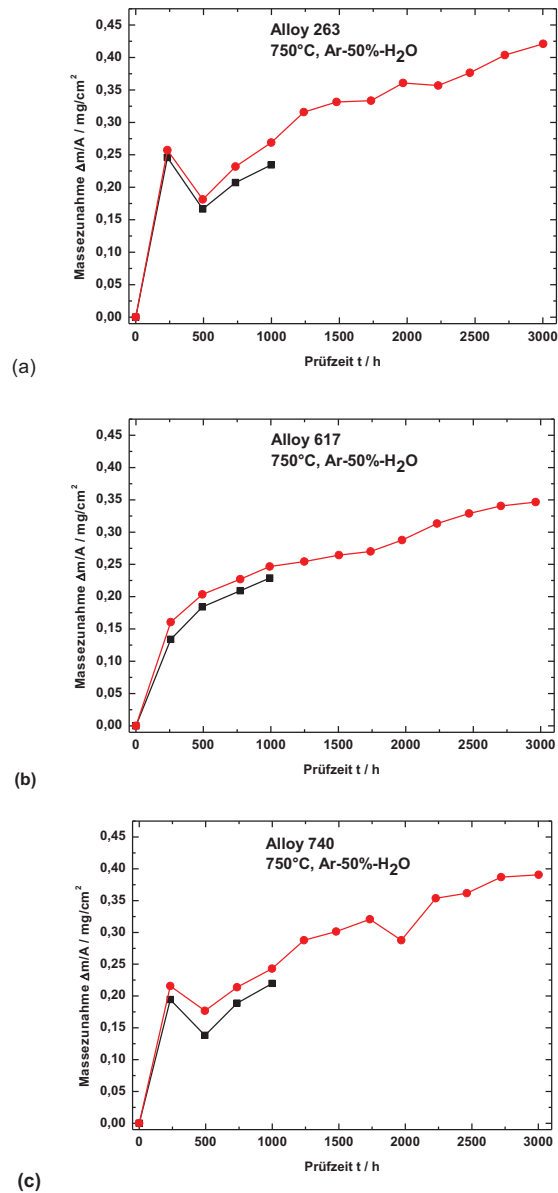


Abbildung 63: Masseänderungen der Legierungen Alloy 263 (a), Alloy 617 (b) und Alloy 740 (c) nach Oxidation in Ar-50% H_2O [86]

Sobald aber die Beläge nicht so innig mit der Werkstoffoberfläche verbunden sind und hauptsächlich Verschmutzungen bilden, besteht kaum eine Möglichkeit der Ausdiffusion von Metallionen in die aufliegende Asche. Somit kommt es auch nicht zu Chromverarmungsschichten, deren Chromgehalt fast vollständig

aufgezehrt ist. Als Beispiel für die Werkstoffstabilität ohne Beläge dient die Versuchsreihe „4.3.6 SK-Asche 1584 h und 2016 h“. Hier bilden sich ausschließlich dünne Schutzschichten ohne detektierbare Chromverarmungszone. Aus diesem Grund ist die Angriffsintensität auf den Werkstoff Alloy 740 nach 2016 h in SK-Asche wesentlich geringer als in BK-Asche, dies wird anhand der Abbildung 64 verdeutlicht.

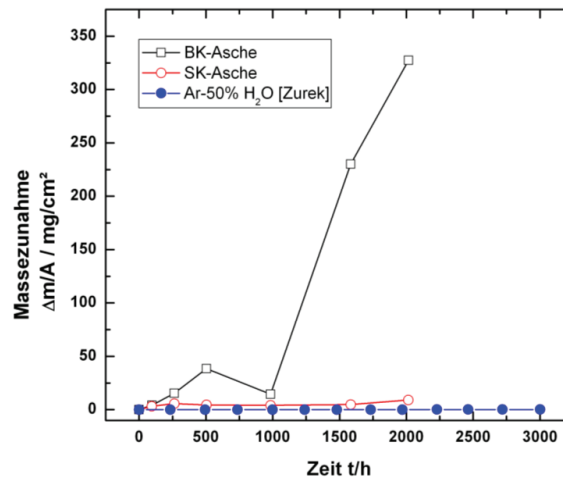


Abbildung 64: (korrigierte) Massezunahme nach Auslagerung bei 750 °C in Ar-50%H₂O bzw. Rauchgas mit 0,5 Vol-% SO₂ und den Belägen synth. BK-Aschen, synth. SK-Asche

Die eingetragenen Massezunahmen der Versuchsreihen BK- und SK-Aschen sind unter den in Abs. 4.2.1 formulierten Bedingungen aus den Masseverlusten berechnet worden. Diesen Graphen ist direkt zu entnehmen, dass die Korrosion durch Beläge und SO₂ im Rauchgas deutlich stärker verläuft, wie es auch anhand der Untersuchungen in 4.4.2 Ergebnisse der Auslagerungsversuche mit Modellaschen bestätigt wird. Zur Einordnung dieser Werte zu bereits veröffentlichten parabolischen Zunderkonstanten sind in Abbildung 65 die k_p -Werte dieser Versuchsreihen eingetragen. Allerdings ist hier zu berücksichtigen, dass die Originalveröffentlichung von Hindam und Whittle [50] aus dem Jahr 1982 stammt. Die seitdem erzielten Fortschritte im Legierungsdesign bleiben damit an dieser Stelle unberücksichtigt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

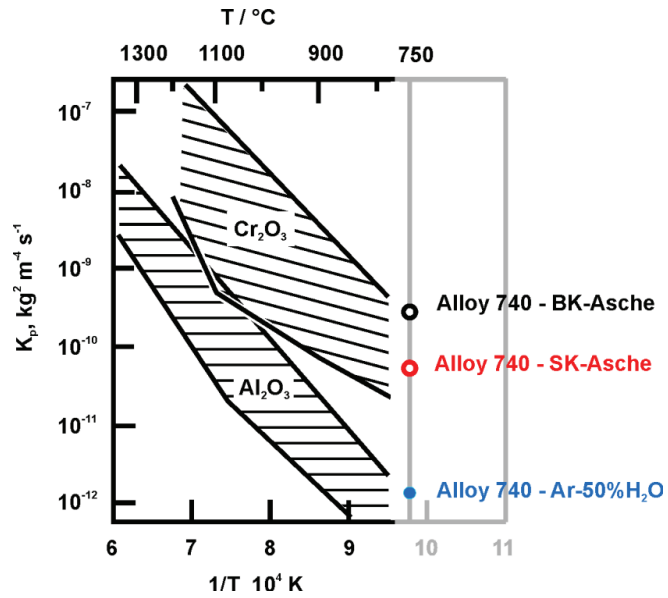


Abbildung 65: Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten k_p von Chrom und Aluminium als Streubänder gegen die Temperatur (aus [45], [50]).
 Eingetragen sind die k_p -Werte des Chromoxid bildenden Alloy 740 aus den Versuchsreihen BK-Asche und SK-Asche, Rauchgas 0,5 Vol-% SO_2 , 750°C , sowie vergleichend Alloy 740 in Ar-50% H_2O [86]

5 Thermodynamische Simulation möglicher Produktphasen

5.1 Theoretische Überlegungen

Wie in Abschnitt 2.8 Heißgaskorrosion bereits beschrieben wurde, ist für das Auftreten sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion die Bildung schmelzflüssiger Sulfate verantwortlich, so dass oberhalb des Schmelzpunktes von Na_2SO_4 (884 °C) diese ausgeprägt stattfindet. Bei Ni-Basislegierungen kann sich aber breites oberhalb von 671 °C eine eutektische Schmelze aus NiSO_4 und Na_2SO_4 bilden. Durch zusätzliche Komponenten können die Schmelzpunkte noch weiter erniedrigt werden.

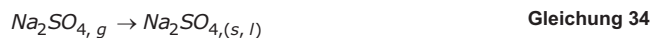
Bei Ni-Basislegierungen kann das in der Oxidschicht enthaltene Nickeloxid in Abhängigkeit vom SO_3 -Partialdruck zu NiSO_4 aufgelöst werden. Bei Typ-II Hochtemperaturkorrosion, die bei niedrigeren Temperaturen (<800 °C) und hohen SO_3 -Partialdrücken auftritt, ist NiSO_4 , das mit Na_2SO_4 ein niedrig schmelzendes Eutektikum bildet, thermodynamisch stabil.

Aus verschiedenen Anwendungen von Nickelbasis-Legierungen, z.B. der Gasturbine [55], [56], [57], [58] und [59], ist bekannt, dass bei Betriebstemperaturen aus dem Rauchgas kondensierendes Na_2SO_4 , in Abhängigkeit von den Na_2O , O_2 - und SO_3 -Aktivitäten, sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion auslösen kann. Auf Grund der teilweise hohen Gehalte an Natrium und Schwefel in vielen Kohlen stellt sich die Frage, ob sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion zu erwarten ist. Thermodynamische Modellrechnungen sollen daher für ausgewählte Kohlen eine erste Risikoabschätzung ermöglichen. Aufgrund der anvisierten Betriebsbedingungen im zukünftigen 700 °C-Kraftwerk, SO_2/SO_3 -Gehalt des Rauchgases, Temperatur der Wärmetauscheroberflächen (Modellrechnung 600 °C bis 900 °C) ist hauptsächlich mit sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion Typ-II zu rechnen. Um diesen Korrosionstypus zu initialisieren, sind drei Kriterien notwendig:

- a) Die Bildung von Nickelsulfat aus Nickeloxid und Schwefeltrioxid



- b) Auskondensieren von flüssigem oder festem $\text{Na}_2\text{SO}_{4,(s,l)}$



- c) Die Bildung der eutektischen Mischung aus $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4$ mit einem Schmelzpunkt von 671°C (siehe Tabelle 5).

Deshalb soll in diesen Modellrechnungen das gleichzeitige Auftreten der beiden Sulfate als Kriterium für ein Risiko durch sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion herangezogen werden. Dieses Vorgehen kann aber nicht ausschließen, dass z.B. durch Ablagerungen und Bildung von Schmelzen andere Korrosionsformen auftreten. Deren Risiko und Ausmaß wird mit den vorliegenden Modellrechnungen nicht abgeschätzt. Diese Modellrechnungen sind thermodynamischer Art, das heißt, kinetische Aspekte sind nicht berücksichtigt. Die Ausnahme von dieser Einschränkung betrifft die kontinuierliche, virtuelle Entnahme von kondensierten

5 THERMODYNAMISCHE SIMULATION MÖGLICHER PRODUKTPHASEN

Reaktionsprodukten. Hierdurch wird das Simulationssystem veranlasst, neue Gleichgewichtsbedingungen zu errechnen. Dies entspricht allgemein in technischen Systemen ebenfalls einer kontinuierlichen Abnahme der Produkte bzw. der ununterbrochenen Zugabe von Edukten und führt in technischen Durchflussreaktoren dazu, dass sich kein statisches Gleichgewicht einstellt und der Umsatz zur Produktseite der Reaktion verschoben wird.

Im hier betrachteten Fall des Kraftwerkskessels sind unter den entnommenen kondensierten Phasen alle Bestandteile der Flugasche zu verstehen, die inert sind und an der Gleichgewichtseinstellung mit dem Rauchgas nicht beteiligt sind. Dies können Komponenten sein, die den Kessel so schnell durchfliegen, dass sie kinetisch inaktiv sind, oder Substanzen, die in größeren oder gasdichten Partikeln eingeschlossen sind und alle Aschebestandteile, die bereits über den Aschebunker aus dem Kraftwerkskessel entfernt sind [88] [89].

5.2 Modellbild der Simulation

Die Simulation mit SimuSage erfolgt anhand des folgenden Modellbilds in Abbildung 66. Der Brennkammer (2) wird Brennstoff sowie Luft und Wasserdampf – aus dem Wassergehalt der Kohlen – zugeführt. Das Programm errechnet aus der Brennstoffmenge und der Brennstoffzusammensetzung sowie der Luftzahl $\lambda=1,2$ die benötigte Luftmenge. Die Gleichgewichtsberechnung erfolgt für die Parameter Temperatur $T = 1200 \text{ °C}$ und Druck $p = 1 \text{ bar}$, hierbei werden aus der Datenbank von FactSage6.1 die reinen Stoffe (fest, flüssig und gasförmig) und die Lösungsphasen Fact-Slag, Fact-NKSO und Fact-KNSO verwendet.

Da der Anteil der reaktiven und inaktiven Aschekomponenten nicht bekannt ist, wird das Modell mit einem variablen Phasentrenner versehen. Dieser ermöglicht, die Menge abzutrennender kondensierter Phase zwischen 0 und 1 (0 und 100%) frei vorzugeben. Die abgetrennten Phasen werden dem Modellsystem virtuell entnommen und für thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen nicht mehr berücksichtigt. Alle gasförmigen Substanzen werden vollständig wie das reale Rauchgas weitergeleitet und an keiner Stelle der Gleichgewichtsrechnung entzogen.

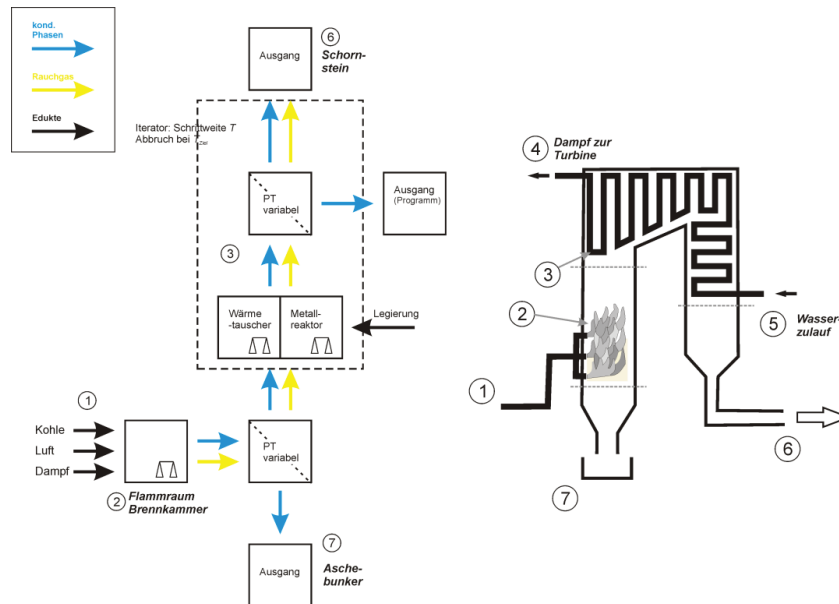


Abbildung 66: Modellbild der Simulationsrechnungen mit SimuSage

Im Programmablauf nach dem Phasentrenner der Brennkammer ist der Iterator angeordnet. Hier erfolgen bei allen Temperaturen die Gleichgewichtsberechnungen und die Ausschleusung von kondensierten Phasen aus dem Modell. Für die Iterationen können die Starttemperatur, die Zieltemperatur und die Temperaturschritte vorgegeben werden. Im iterativen Programmteil ist der Phasentrenner ebenso frei einstellbar, so dass alle gewünschten Abtrennverhältnisse zwischen 0 und 1 unabhängig für jeden Iterationsschritt frei wählbar sind. Der Iterator repräsentiert die Kesselbohrung und simuliert über die schrittweise fallende Temperatur die Wärmeabgabe an den Wasserkreislauf des Kraftwerks. Die Abtrennung der kondensierten Phasen entspricht u.a. der Verschmutzung der Wärmetauscher in vorhergehenden heißeren Temperaturzonen. Auch hier werden zur Berechnung der Gleichgewichte aus der Datenbank von FactSage6.1 die reinen Stoffe (fest, flüssig und gasförmig) und die Lösungsphasen Fact-Slag, Fact-NKSO und Fact-KNSO herangezogen.

Für die Simulationsrechnungen werden die in Tabelle 19 verzeichneten Parameter vorgegeben. Die Werte bedeuten die Abtrennfaktoren jeder einzelnen Temperaturzone

Tabelle 19: Parameter der Simulationsrechnungen

	A++	A	A--
Brennkammer 1200 °C	0	0,5	0,75
Wärmetauscher 900 °C	0	0,5	0,75
Schrittweite 50 °C	∴	∴	∴
Wärmetauscher 600 °C	0	0,5	0,75

5 THERMODYNAMISCHE SIMULATION MÖGLICHER PRODUKTPHASEN

In der Simulation A++ werden alle kondensierten Aschebestandteile durch alle Temperaturzonen geführt, es erfolgt keine Abtrennung und das gesamte Rauchgas steht mit der gesamten Asche im Gleichgewicht. In den Reihen A bzw. A--werden in den einzelnen Zonen des Modells 50% (75%) der jeweils anfallenden flüssigen oder festen Aschebestandteile virtuell aus dem Rechenmodell entnommen und für die weiteren Gleichgewichtsberechnungen nicht mehr berücksichtigt. Die ausgeschleuste Asche repräsentiert demnach die bereits in vorherigen Bereichen des Dampfkessels an Oberflächen verbliebene, auskondensierte Asche. Der größte Anteil entnommener Asche ist der Anteil, der den Kesselbereich ohne Reaktion durchquert.

Als Brennstoffe werden die vier im Projekt „Grundlegende Untersuchungen zur Belagsbildung und Korrosion von neuen Werkstoffen im 700 °C-Dampfkraftwerk“ (TP 2/3) festgelegten Kohlequalitäten (Tabelle 20) sowie eine schwefelreiche Braunkohle aus dem Tagebaugebiet Hambach und eine Spitzbergen Steinkohle (Tabelle 21) eingesetzt und in der Simulation berechnet.

Tabelle 20: Kohlen des Cooretec-Projekt

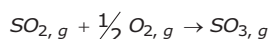
Masse-%	Lausitz	Polnische Steinkohle	Klein Kopje	BKS (Hambach)
Al ₂ O ₃	0.321	2.286	4.894	0.283
BaO	0.006	0.022	0.033	0.013
CaO	1.413	0.518	1.441	1.609
Fe ₂ O ₃	1.120	0.554	1.939	0.337
K ₂ O	0.016	0.229	0.119	0.028
MgO	0.514	0.348	0.265	0.713
MnO	0.013	0.010	0.023	0.005
Na ₂ O	0.011	0.106	0.036	0.256
SiO ₂	0.535	4.065	9.541	0.257
TiO ₂	0.010	0.090	0.234	0.015
C	59.200	74.900	64.300	63.800
Cl	0.023	0.113	0.013	0.020
SO ₃	1.768	0.849	3.146	0.557

Tabelle 21: Zusätzliche Kohlen

Masse-%	HKN-S+	Spitzbergen
Al	0,017	0,64
Ba		0,023
Ca	0,623	0,72
Fe	0,159	0,6
K	0,012	0,11
Mg	0,235	0,21
Mn		0,01
Na	0,116	0,25
Si	0,0113	1,6
Ti	0,0018	0,046
S	0,38	0,64
C	33,2	78,8
Cl	0,0125	0,015
H	2,43	5,54

5.3 Simulationsergebnisse Rauchgase und Aschen

In den folgenden Graphen (Abbildung 67 – Abbildung 69) sind die durch Gleichgewichtsberechnung ermittelten Schwefeloxid Partialdrücke gegen die Temperatur aufgetragen. Da innerhalb der Asche die Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases deutlich geringer ist und sowohl die Beläge, als auch die Oxidschicht katalytisch die Umsetzung nach



Gleichung 6

ermöglichen, ist das genaue Verhältnis SO₂/SO₃ am Reaktionsort nicht bekannt. Da das Simulationsprogramm zudem den thermodynamischen Partialdruck von SO₃ ohne Berücksichtigung der chemischen Kinetik im Vergleich zum Kraftwerk zu hoch bestimmt (siehe Abs. 2.5) und die getrennte Darstellung beider Schwefeloxide in der Gasphase keine weitergehenden Erkenntnisse liefert, werden die Schwefeloxide zu einem Wert SO_x zusammengefasst.

In den Diagrammen ist senkrecht die Schmelztemperatur des eutektischen Gemisches Nickelsulfat-Natriumsulfat und zusätzlich der Mindestpartialdruck zur Bildung von Nickelsulfat eingetragen. Links oberhalb des Schnittpunktes dieser beiden Linien herrschen die theoretisch notwendigen Bedingungen für Heißgaskorrosion Typ-II. In diesem Bereich des Phasendiagramms kann sich Nickelsulfat bilden und zusammen mit auskondensiertem Natriumsulfat einen schmelzflüssigen Belag bilden und damit die notwendigen Bedingungen zur Heißgaskorrosion Typ-II bereitstellen.

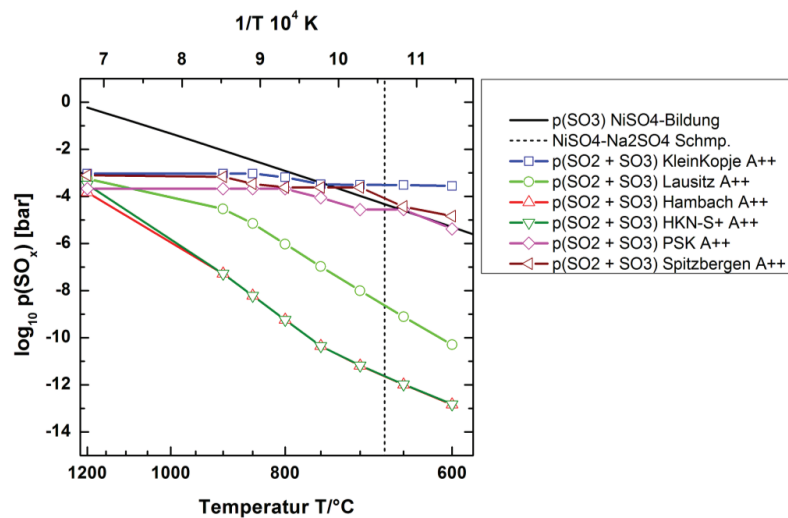


Abbildung 67: Simulationsergebnisse der Reihe A++, ohne Ascheentnahmen

Wird in der Simulationsrechnung keine Asche (System A++) abgeschieden, so sind nach Abbildung 67 die Kohlen Klein Kopje und Spitzbergen in Bezug auf den resultierenden SOx-Gehalt theoretisch als kritisch zu betrachten. Der SOx-Gehalt der polnischen Steinkohle (PSK) ist gerade nicht ausreichend um Nickelsulfat zu bilden, erst ab etwa 650 °C entspricht der pSOx-Wert gerade dem thermodynamisch notwendigen Partialdruck zur Bildung von NiSO₄. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Nickelsulfatbildung folgendermaßen verläuft:



Der SO₃-Gehalt im Rauchgas ist entscheidend, dieser beträgt unter Kraftwerksbedingungen nur einen Bruchteil (siehe Abs. 2.5 und 2.8) des theoretischen Wertes.

Sobald in den diskreten Temperaturzonen Asche aus der Gleichgewichtsberechnung entfernt wird, verändern sich die Schwefeloxidgehalte im Rauchgas signifikant. In der Simulationsrechnung A (Abbildung 68, Abtrennfaktor 50%) sind bei ausschließlicher Betrachtung des Rauchgas nur noch die beiden Kohlen HKN-S+ und Hambach theoretisch unkritisch, in der Rechnung A-- (Abbildung 69, 75% Ausschleusung) ausschließlich die Hambachkohle.

5 THERMODYNAMISCHE SIMULATION MÖGLICHER PRODUKTPHASEN

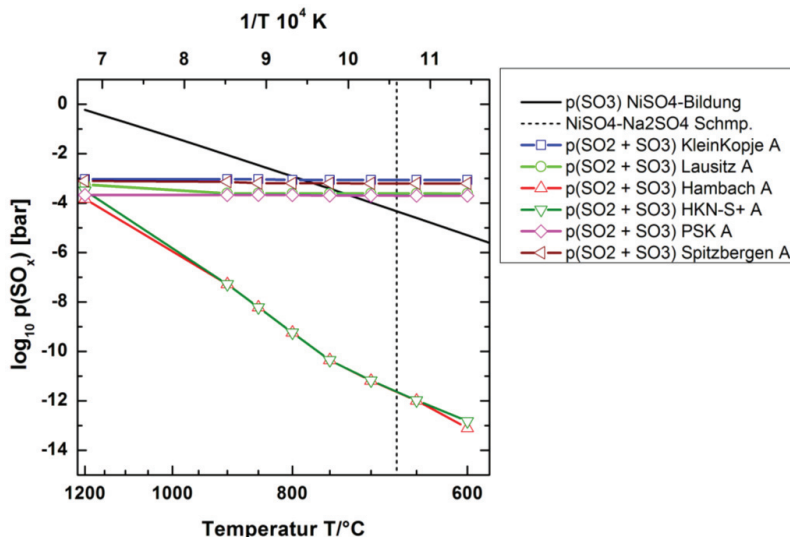


Abbildung 68: Simulationsergebnisse der Reihe A, 50% Ascheentnahmen je Temperaturzone

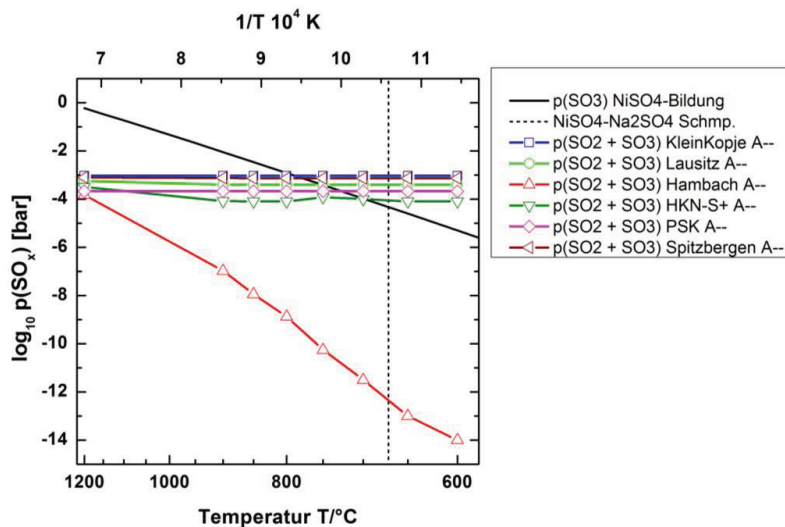


Abbildung 69: Simulationsergebnisse der Reihe A--, 75% Ascheentnahmen je Temperaturzone

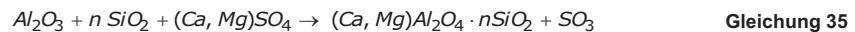
In den folgenden Diagrammen (Abbildung 70 - Abbildung 75) sind die Phasengehalte der berechneten Aschen mit dem Abtrennfaktor 0,5 als gestapelte Flächendiagramme angegeben. Die nachstehenden Tabellen geben diese Phasengehalte ebenso wie die Diagramme in Mol-% an. Die Simulationsreihen A++ (keine Ascheabtrennung) und A-- (Faktor 0,75) sind im Anhang ab S. 122ff zu finden. Diese beiden

Simulationsrechnungen sind für den Kraftwerksbetrieb insofern nicht repräsentativ, da im Kraftwerksbetrieb innerhalb der Aschen keine großen Gehalte an Steinsalz gefunden werden, wie es als Ergebnis der Reihe A - bei den Kohlen Hambach und HKN-S+ berechnet wird. Eine vollständige Durchschleusung aller Aschen, wie in der Reihe A++ angenommen wird, findet ebenso wenig statt. Die Reihe A++ zeigt dennoch das Potential der Asche im Hinblick auf das Einbindevermögen von Schwefel in Calciumsulfat bzw. der Alkalimetalle in den Alkalialumosilikaten auf und dient als Hinweis für Ansatzpunkte, den Kraftwerksbetrieb zu optimieren.

Diese Berechnungen stützen die Richtigkeit des angenommenen Modells. Die Simulation A-- ist vergleichbar dem Fall, dass die Entschwefelung zu vollständig verläuft. In diesem Fall bilden sich keine Sulfate mehr und die Chloride werden nach Rechnung thermodynamisch stabil und entsprechend gebildet. Bekannt ist dieses Phänomen beispielsweise aus der Wirbelschichtverbrennung [90] [91]. Otsuka [92] findet in seinen Modellrechnungen keine Chloride und begründet dies mit der größeren Stabilität der Sulfate. Der Reihe A++ sind die Gleichgewichtslagen aller Verbrennungsprodukte als Funktion der Temperatur zu entnehmen. Bei diesen Reihen stehen die Alkalisulfate bereits bei 900 °C im thermodynamischen Gleichgewicht mit den restlichen Aschebestandteilen.

Bei den Steinkohlen bilden sich kondensierte Alkalisulfate erst dann, wenn die Aktivitäten von CaO und Schwefeltrioxid zu gering ist um weiteres CaSO₄ zu bilden. Die Einbindung der Alkalimetallionen in vorhandene Alumosilikate findet ab einer Temperatur von etwa 650 °C nicht mehr in nennenswertem Umfang statt.

Solange die Einbindungsreaktion nach den allgemeinen Reaktionsgleichungen



überwiegt, findet demnach kaum Auskondensation von Erdalkali- und Alkalisulfaten statt, da die hierzu benötigten Anionen innerhalb der Alumosilikate maskiert sind.

5 THERMODYNAMISCHE SIMULATION MÖGLICHER PRODUKTPHASEN

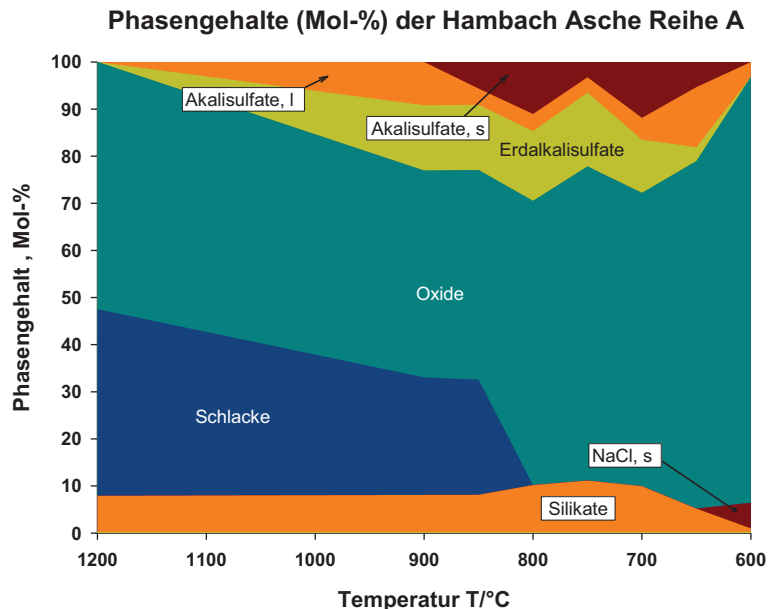


Abbildung 70: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A

Tabelle 22: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A

T/°C	Silikate	NaCl	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate	
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest
1200	7,89		39,62	52,49			
900	8,08		24,96	43,87	13,90	9,17	
850	8,11		24,46	44,48	13,84	3,46	5,66
800	10,17			60,33	14,80	3,64	11,06
750	11,15			66,66	15,68	3,25	3,25
700	9,96			62,22	11,32	4,63	11,87
650	5,19			73,73	2,96	12,77	5,34
600	0,97	5,45		90,40		3,17	

Ähnliches gilt für die Bildung von CaSO_4 . Diese setzt erst dann ein, wenn die Alumosilikate keine Erdalkalien mehr aufnehmen (s. Gleichung 35). Speziell die Reaktion



verläuft im Temperaturintervall 1200 °C $\Delta_r G_{1200^\circ\text{C}}$: -257,0 kJ/mol bis 600 °C $\Delta_r G_{600^\circ\text{C}}$: -156,1 kJ/mol stark exotherm und wird zusätzlich kinetisch durch die kontinuierliche Produktentnahme in Form von $\text{SO}_{3,g}$ begünstigt.

Nach den Simulationsrechnungen findet die Einbindung von Calcium in Alumosilikate bei den Steinkohlen KleinKopje und PSK ab ca. 850 °C bis 750 °C und bei der Spitzbergen Kohle ab ca. 900 °C statt. Die Bildung

der Erdalkali- und Alkalialumosilikate ist für das Korrosionsverhalten, wie in Abs. 4.4 nachgewiesen, kein schädlicher Aspekt, sondern verringert die Korrosivität des Mediums, auch wenn Schwefeloxide zugegen sind.

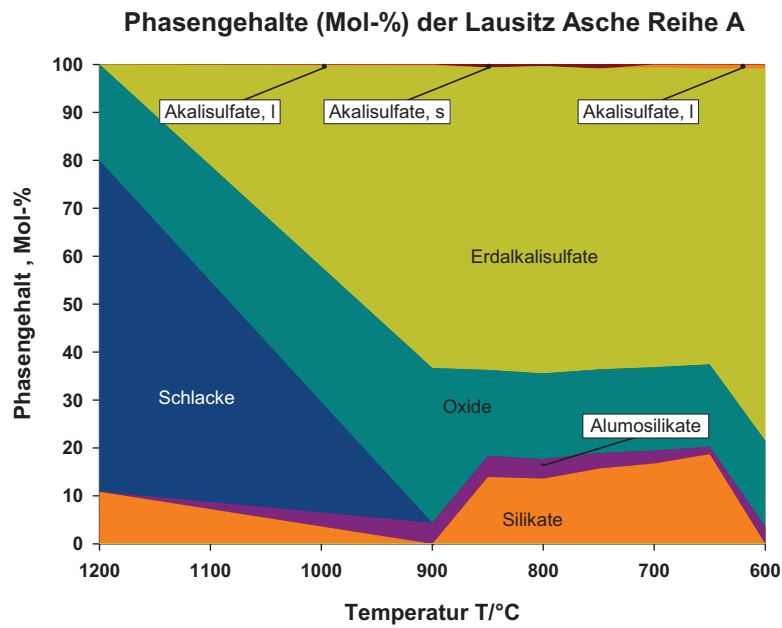


Abbildung 71: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A

Tabelle 23: Aschephases in Mol-% nach Berechnung Lausitz A

T/°C	Silikate		Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate		Alkalisulfate	
	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig
1200	10,86				69,11		20,03			
900			4,37				32,27		0,23	
850	13,92		4,37				17,95			0,65
800	13,59		4,08				17,85			0,35
750	15,69		3,23				17,44			0,86
700	16,75		2,67				17,41		0,59	
650	18,71		1,54				17,16		0,90	
600			3,52				17,94		0,83	

5 THERMODYNAMISCHE SIMULATION MÖGLICHER PRODUKTPHASEN

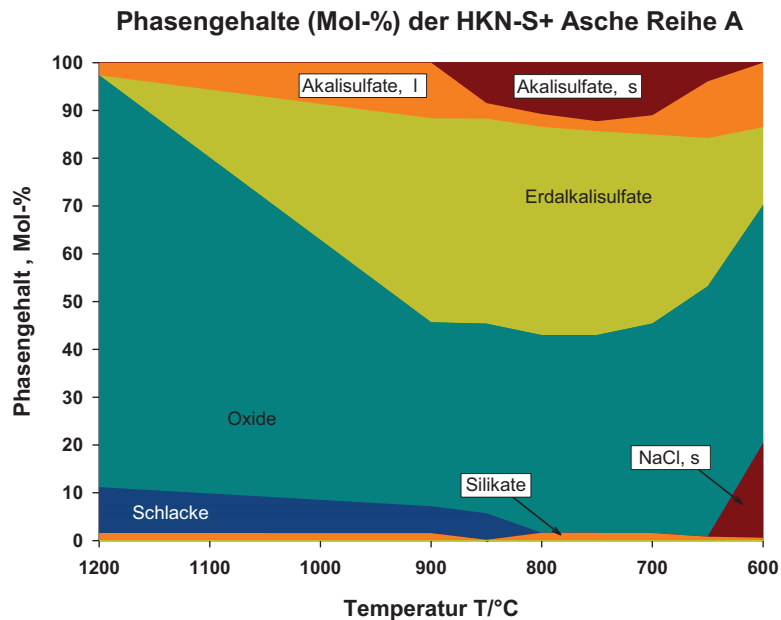


Abbildung 72: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A

Tabelle 24: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A

T/°C	Silikate	NaCl	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate	
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest
1200	1,61		9,55	86,18		2,66	
900	1,54		5,64	38,47	42,69	11,65	
850	0,16		5,56	39,65	42,91	3,24	8,49
800	1,61			41,36	43,57	2,69	10,77
750	1,59			41,40	42,65	2,09	12,27
700	1,58			43,81	39,56	4,02	11,04
650	0,79			52,39	31,04	11,85	3,93
600	0,58	19,80		49,83	16,28	13,51	

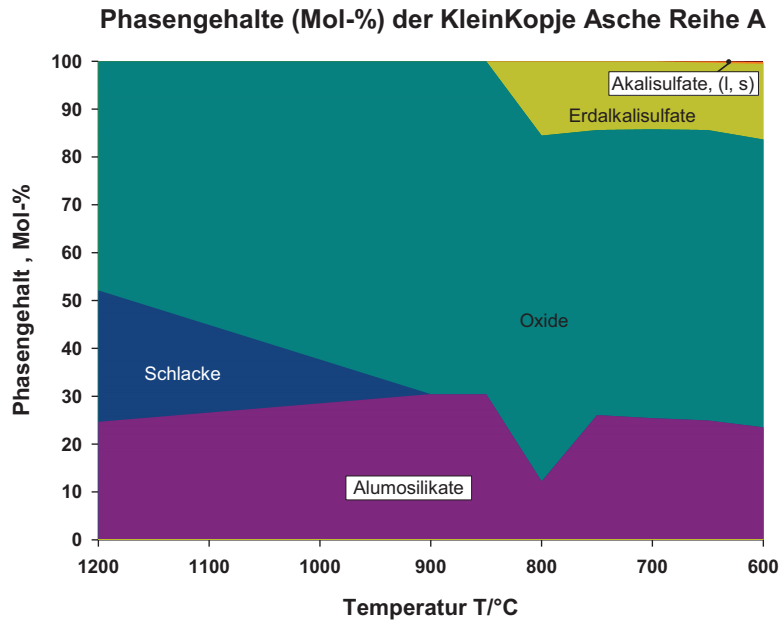


Abbildung 73: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A

Tabelle 25: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A

T/°C	Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate		Alkalisulfate	
	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest		
1200	24,65	27,48	47,87					
900	30,44		69,56					
850	30,45		69,55					
800	12,21		72,25	15,54				
750	26,08		59,53	14,39				
700	25,41		60,39	14,20				
650	24,95		60,67	14,09	0,29			
600	23,49		60,17	15,80	0,36	0,18		

5 THERMODYNAMISCHE SIMULATION MÖGLICHER PRODUKTPHASEN

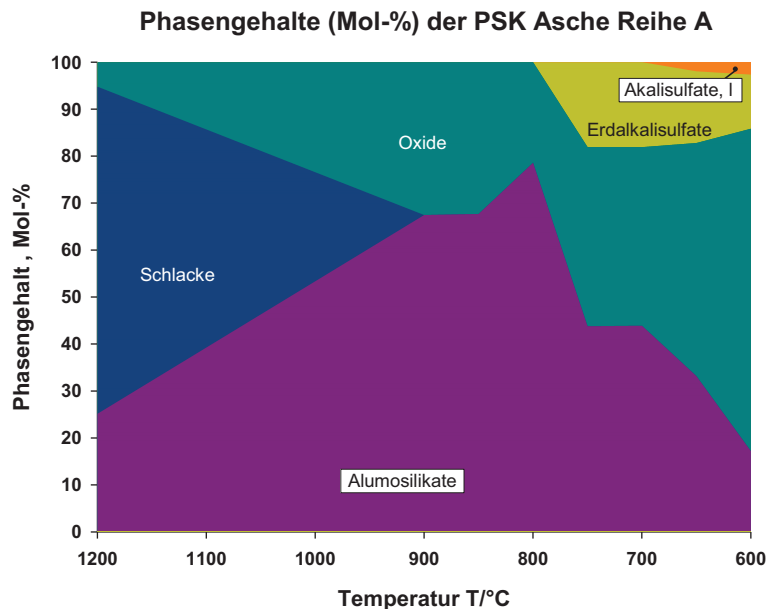


Abbildung 74: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A

Tabelle 26: Aschephase in Mol-% nach Berechnung PSK A

T/°C	Alumosilikate	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate
	fest	flüssig	Oxide fest	fest	flüssig
1200	25,13	69,64	5,23		
900	67,46		32,54		
850	67,66		32,34		
800	78,56		21,44		
750	43,77		38,15	18,08	
700	43,86		38,03	18,11	
650	33,15		49,62	15,28	1,96
600	17,15		68,68	11,49	2,68

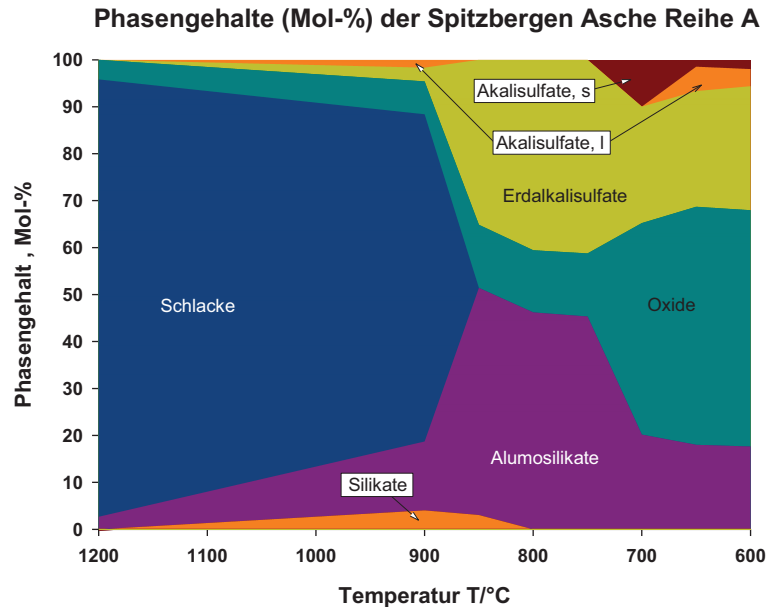


Abbildung 75: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A

Tabelle 27: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A

T/°C	Silikate	Alumosilikate	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate	
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest
1200		2,68	93,11	4,21			
900	4,01	14,70	69,68	7,00	2,93	1,67	
850	3,04	48,37		13,45	35,14		
800		46,19		13,23	40,59		
750		45,30		13,45	41,25		
700		20,17		45,03	24,82		9,98
650		17,99		50,70	24,62	5,22	1,47
600		17,63		50,33	26,41	3,64	2,00

Kritisch zu bewerten sind die Gehalte der kondensierten Alkalimetallsulfate, die bei den Simulationsrechnungen der Braunkohlen und teilweise auch der Spitzbergen Steinkohle gefunden werden. Diese liegen teilweise flüssig vor und werden von unterschiedlichen Gehalten CaSO_4 begleitet. Das Calciumsulfat bedingt zwar eine Reduzierung der Angriffsintensität auf den Werkstoff, kann diesen korrosiven Angriff aber nicht vollständig unterdrücken.

Die Braunkohlen Lausitz und HKN-S+ zeigen größere Anteile CaSO_4 in der Asche, als die Hambachbraunkohle. Die niedrigen Aluminiumoxidgehalte der Braunkohlen führen dazu, dass dort keine Alumosilikate gefunden werden. Die Lausitzkohle stellt hier eine Ausnahme dar, da diese Kohle nach thermodynamischer Gleichgewichtsrechnung geringe Anteile < 4 Mol-% in der Asche bilden kann.

5 THERMODYNAMISCHE SIMULATION MÖGLICHER PRODUKTPHASEN

Bezugnehmend auf die Untersuchungen „4.4.2 Ergebnisse der Auslagerungsversuche mit Modellaschen“ sowie die Literaturarbeiten [60], [61], [62] [63], [65] und [66] zeigt sich, dass die Korrosionsraten deutlich zunehmen, sobald die Beläge Alkalisulfat enthalten. Den Braunkohlen fehlt die schützende Wirkung der Alumosilikate fast völlig. Die Ausnahme stellt, wie bereits beschrieben, die Lausitzkohle dar.

Rauchgasseitig (siehe Abbildung 67 bis Abbildung 69, S. 91f) sind die beiden Braunkohlen Hambach und HKN-S+ durch die niedrigen p_{SO_x} -Werte charakterisiert, die (thermodynamisch) keine $NiSO_4$ -Bildung erwarten lassen. Wenig kritisch sind Beläge mit großem Anteil Calciumsulfat, hier hat CaO als SO_3 -Senke gewirkt. Große Anteile an alkalifreien Alumosilikaten, die die Alkalimetallionen maskieren können, haben dementsprechend inhibierende Eigenschaften, ohne die Heißgaskorrosion vollständig zu unterdrücken.

In der folgenden Tabelle 28 ist rein qualitativ eine Bewertung der Verbrennungsprodukte Asche und Rauchgas der untersuchten Kohlen gegeben. Dieses Schema berücksichtigt die diskreten Wirkungen der separaten Verbindungen bzw. Verbindungsklassen. Eine deutliche Unterschreitung des Bildungsdruckes von Nickelsulfat durch den Schwefeloxidpartialdruck ist für die Korrosionsstabilität des Systems Rauchgas-Asche-Nickellegierung sehr vorteilhaft. Ist der sich im System einstellende p_{SO_x} -Wert nahe am Bildungsdruck von Nickelsulfat (z. B. PSK A++), erfolgt zunächst eine neutrale Bewertung. Dieser Zustand kann nicht als positiv gewertet werden, da infinitesimale Änderungen irgendeines Parameters eine Überschreitung von p_{NiSO_4} bewirken kann. Die Überschreitung dieses p_{NiSO_4} -Wertes ist Voraussetzung für die Initiierung der Heißgaskorrosion Typ-II und entsprechend negativ zu sehen.

Die zweite Voraussetzung für Heißgaskorrosion Typ-II ist die Anwesenheit von Alkalimetallsulfaten, meist Natrium-, manchmal auch Kaliumsulfat. Hier wird nur zwischen nicht vorhanden (positiv) und willkürlich den Mengen, sehr kritisch bei Gehalten $> 5\%$ und kritisch bei Gehalten $< 5\%$, gebildeter Alkalisulfate unterschieden. Ebenso wird bei den Erdalkalisulfaten und Alumosilikaten vorgegangen. Die Untersuchungen „Modellaschen“ werden mit Masseverhältnissen Wirksubstanz:Alkalisulfat-4:1 durchgeführt. Diese Mengenverhältnisse werden grob übertragen und unterstellt, dass die 4fache Menge Wirksubstanz die Korrosion deutlich begrenzen kann. Nicht berücksichtigt sind die korrosiven Eigenschaften der Oxide und Silikate, sowie deren Wechselwirkungen, da hierzu die experimentelle Datenbasis nicht vorhanden ist.

Die untersuchten Kohlen sind alle nicht als völlig unkritisch zu charakterisieren. Dies bedeutet nicht, dass es in jedem Fall zu katastrophalen Werkstoffschäden kommt. Vielmehr kann aus der Tabelle und den vorangegangenen Untersuchungen ein Handlungsschema für den Kraftwerksbetrieb abgeleitet werden. Gelingt es, niedrige Schwefeloxidgehalte im Rauchgas und niedrige Alkalisulfatgehalte in der Asche mit hohen Erdalkalisulfat- bzw. Alumosilikatgehalten durch gezieltes Eindosieren von Hilfsstoffen oder Abmischen verschieden Kohlen einzustellen, so ist es möglich die Angriffsintensitäten auf ein tolerables Maß zu reduzieren.

Tabelle 28: vereinfachtes Schema zur Bewertung der Korrosivität der verschiedenen Kohlen anhand der Rauchgas- und Aschezusammensetzung

		A+ +	A	A--
Hambach	pSOx	++	++	++
	Alkalisulfat	--	--	--
	Erdalkalisulfat	o	o	o
	Alumosilikat	-	-	-
Lausitz	pSOx	++	-	-
	Alkalisulfat	-	-	--
	Erdalkalisulfat	+	+	+
	Alumosilikat	o	o	o
HKN-S+	pSOx	++	++	-
	Alkalisulfat	--	--	--
	Erdalkalisulfat	+	+	+
	Alumosilikat	-	-	o
KleinKopje	pSOx	-	-	-
	Alkalisulfat	-	-	-
	Erdalkalisulfat	o	o	o
	Alumosilikat	+	+	+
PSK	pSOx	o	-	-
	Alkalisulfat	-	-	--
	Erdalkalisulfat	o	o	o
	Alumosilikat	+	+	+
Spitzbergen	pSOx	-	-	-
	Alkalisulfat	--	--	--
	Erdalkalisulfat	+	+	+
	Alumosilikat	+	o	o

Schwefeloxide pSOx	++ pSOx << pNiSO ₄	o pSOx < pNiSO ₄	- pSOx > pNiSO ₄
Alkalisulfat	-- > 5% Mol-%,	- < 5% Mol-%	+ nicht vorhanden
Erdalkalisulfate und Alumosilikate	+ > 20 % Mol-%	o < 5% Mol-%	- nicht vorhanden

6 Zusammenfassung

Mit der Beizprozedur ist ein Verfahren ausgearbeitet und an die Bedingungen der belagsinduzierten Korrosion angepasst, welches es ermöglicht, in verhältnismäßig kurzer Zeit Angriffsintensitäten über die Gesamtprobenoberfläche zu ermitteln.

Ein Überbeizen der Proben ist infolge elektrochemischer Passivierung der Proben nicht möglich. Somit erfüllt das elektrochemische Entzundern die wesentliche Anforderung minimaler Angriff auf die Proben durch das Beizverfahren

Geringe Reste von Oxidschicht an die der Elektrolyt während des Beizprozesses nicht gelangt ist, werden durch diesen Prozess ebenso wenig entfernt wie innere Oxidation. Die Korrosionsmorphologie wird durch das Entzundern nicht verändert.

Dieses Verfahren ist geeignet, als zusätzliche Methode neben den metallographischen Untersuchungsmethoden eingesetzt zu werden, und erfüllt die wesentlichen Anforderungen, die hieran zu stellen sind:

- **Minimaler Angriff auf den Grundwerkstoff**
- **Keine Einebnung der verbliebenen Legierungsmatrix durch Elektropolitur**
- **Vollständiges Entfernen der Oxidschicht für die Differenzwägung**
- **Erhaltung der Korrosionsmorphologie des Grundwerkstoffs**
- **Keine Verfälschung durch Über- oder Unterbeizen**

Die Masseverluste lassen sich unter folgenden Bedingungen mit Massezunahmen aus Experimenten mit der Thermowaage korrelieren:

Wenn

- **die Massezunahme ausschließlich durch Oxidation von Chrom zu Chrom(III)-oxid erfolgt.**
- **der Materialverlust nach elektrochemischem Beizen nur aus der vollständigen Entfernung von Cr_2O_3 resultiert.**

dann ist der Umrechnungsfaktor:

- **Chrom ($M = 51,99 \text{ g/mol}$) zu Chrom(III)-oxid ($M = 151,99 \text{ g/mol}$)
 $1 \text{ g Cr (Entzunderungsverlust)} \leftrightarrow 2,923 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 \text{ (Massezunahme)}$**

Aus den ermittelten Masseverlusten lässt sich für die Bedingungen in der synthetisch erstellten Braunkohleasche folgendes Werkstofffranking erstellen:

besser > Alloy 740 > Alloy 263 > Alloy 617 > schlechter

Die Masseverluste sind bei Alloy 617 durchgehend höher als die der beiden anderen Werkstoffe, Alloy 740 zeigt insgesamt die kleinsten Masseverluste aller Werkstoffe.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Die Glockenkurve der Materialverluste nach kurzen Auslagerungszeiten bei Alloy 263 und Alloy 617 gibt bereits einen ersten Hinweis darauf, dass die Proben nach Typ-II Heißgaskorrosion angegriffen sind, während Alloy 740 innerhalb der ersten 504 h nicht zwingend nach diesem Mechanismus korrodiert. Solche Bell-Shape-Curves sind an anderer Stelle für den Heißgaskorrosion Typ-II Mechanismus veröffentlicht und gelten als Indikator für diesen Mechanismus.

In der synth. Steinkohle ausgelagerte Proben zeigen insgesamt deutlich niedrigere Korrosionsraten als die entsprechenden Versuche in synth. Braunkohleasche

Die Masseverluste nach 504 h zeigen keinen so ausgeprägten Glockenkurven-Verlauf wie bei den synth. Braunkohleaschen und die Korrosionsraten sind deutlich kleiner. Insgesamt ist die synth. Aschemischung SK-Asche (A2) deutlich weniger aggressiv als die Aschemischung A1. Der Werkstoff Alloy 740 zeigt in den Auslagerungsversuchen bis 504 h in beiden synth. Aschemischungen die niedrigsten Masseverlusten.

Für die Versuchsreihe mit einer Auslagerungszeit bis 2016 h in synth. Steinkohleasche zeigt sich über den gesamten Versuchszeitraum ein moderater flächenbezogener Masseverlust von etwa 1 mg/cm². Nach etwa 100 h etabliert sich zudem ein nahezu stationärer Zustand, das heißt, nach dieser Zeit ist der Korrosionsvorgang scheinbar gestoppt oder zumindest stark verlangsamt.

In synth. Braunkohleasche ist der Masseverlust nach 2016 h in BK-Asche auf den sechsfachen Wert des Masseverlust in SK-Asche angestiegen. Der gesamte Verlauf der Materialverluste gegen die Prüfdauer erinnert an einen diffusionskontrollierten Mechanismus.

Nach 504 h Prüfdauer bilden die Legierungen Alloy 263 und Alloy 740 in BK-Asche mit der Legierungsmatrix verzahnte, fest haftende Oxidschichten. Der Schichtaufbau erfolgt hauptsächlich durch Chrom(III)-oxid. Nickeloxid und Cobaltoxid werden in der Oxidschicht nicht aufgefunden. Die Angriffsintensität ist unter Aschehaftungen bei beiden Werkstoffen stärker, als an aschefreien Untersuchungsbereichen. Bei Alloy 740 erkennt man unterhalb der Deckschicht bereits nach 504 h Bereiche innerhalb der Verarmungszone, deren Chromgehalt nahezu aufgezehrt ist.

Die Chromoxiddeckschicht auf Alloy 740 ist gegen Diffusion von Cobalt und Nickel dicht, da diese Elemente nicht in der anhaftenden Asche detektiert werden können. Die Deckschicht auf Alloy 263 lässt kleine Mengen dieser Elemente passieren, so dass diese in den Untersuchungsbereichen aufgefunden werden, die von ihrem Eisengehalt der Asche zuzuordnen sind. Eisen wird von beiden Legierungen in geringen Mengen in die oxidische Matrix eingebaut, die Anfangsstadien dieses Einbaus sind in den Fe-Mappings bereits nach 504 h erkennbar. Sowohl Alloy 263 als auch Alloy 740 zeigen eine Ausdiffusion von Chrom in die aufliegende Asche, Alloy 263 etwas ausgeprägter als Alloy 740.

Alloy 617 hat im Vergleich zu den anderen Werkstoffen, in einigen Untersuchungsbereichen einen völlig anderen Schichtaufbau. Hier bildet sich eine laminar aufgebaute Deckschicht mit abwechselnden Lagen Cr₂O₃ und MoS₂ aus. Unterhalb dieser laminar aufgebauten Deckschicht findet man keine Sulfide in der Legierungsmatrix. Der Mo-Anteil in der Deckschicht bindet den Schwefel ab, bevor dieser zur

Legierungsmatrix gelangt. Bei Deckschichten, die nur inselartige Einschlüsse von MoS_2 besitzen, findet in der Legierungsmatrix Sulfidierung statt. Dieser Typus Deckschicht verzahnt leicht mit der Legierung und enthält einige Poren und Löcher. Die REM-Aufnahmen machen deutlich, dass die Deckschichten infolge von Spalt- bzw. Rissbildung an der inneren Phasengrenze nicht fest mit der Legierung verbunden sind und vom Werkstoff abplatzen können.

Die rastermikroskopischen Untersuchungen der drei Werkstoffe eingebettet in synth. SK-Asche zeigen nach 504 h, wie es nach den Beizversuchen zu erwarten war, keine Auffälligkeiten. Ein deutlicher Angriff auf die Probenoberfläche ist nicht erkennbar. Die Proben bilden dünne, wenig bis gar nicht mit der Legierungsmatrix verzahnte Oxidschichten.

Bei niedrigeren Temperaturen reicht bereits ein ebenfalls relativ niedrigerer Partialdruck $p(\text{SO}_3)$ aus, um durch Bildung von NiSO_4 die Heißgaskorrosion Typ-II zu initiieren. Die geringe Masseverlustrate bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ kann über das Unterschreiten der Schmelztemperatur des Na_2SO_4 - NiSO_4 -Eutektikums erklärt werden. In solchen festen Belägen sind die Diffusionsgeschwindigkeiten um Größenordnungen niedriger, was zu einem vermindertem Korrosionsangriff führt.

Nach 1584 h Auslagerungszeit erkennt man bei Versuchen in synth. BK-Asche, dass eine auf der Probenoberfläche vorhanden gewesene Oxidschicht abgeplatzt ist, möglicherweise durch mechanische Einwirkung bei der metallographischen Probenvorbereitung.

Unterhalb der Chromoxidschicht findet man eine ausgeprägte Chromverarmungszone mit einer Tiefe von $32\text{ }\mu\text{m}$, innerhalb dieser Verarmungszone haben sich Chromsulfide gebildet. Durch Bildung von Sulfiden wird das Chrom immobil und kann zur Schichtbildung nicht mehr beitragen. Die Chromverarmungszone ist etwa in der halben Tiefe zweigeteilt. Der Bereich unmittelbar unterhalb der Oxidschicht verfügt über fast keine Chromreserven, während der Bereich an der Legierungsmatrix einen geringen Chromrestgehalt besitzt. Möglicherweise diffundiert das Chrom in dem Bereich, der durch innere Aluminiumoxidation und ausgeprägter Sulfidierung über eine höhere Anzahl potentieller Diffusionspfade verfügt, schneller zur Oxidschicht als die Legierungsmatrix nachzuliefern im Stande ist. Dieser Effekt könnte die Erklärung für den scharfen Grenzbereich innerhalb der Verarmungszone sein.

Bereiche ohne Ascheanhaftungen stellen Areale der Deckschicht auf Alloy 740 dar, bei denen das Oxid erhalten geblieben ist. Dort bilden sich besser ausgebildete Schichten mit besseren Schutzeigenschaften.

Nach 2016 h Auslagerungsdauer ist die Chromverarmungszone auf $45\text{ }\mu\text{m}$ ($+ 13\mu\text{m}_{1584\text{ h}}$) und die Sulfidierungstiefe auf $57\text{ }\mu\text{m}$ ($+ 25\text{ }\mu\text{m}_{1584\text{ h}}$) angewachsen. Aus den EDX-Mappingbildern ist ersichtlich, dass Eisenoxid, aus der Asche stammend, in die Oxidschicht eingebaut wird und Chrom durch die Oxidschicht in die Asche ausdiffundiert. Dieser Effekt wird nur an den Stellen der Untersuchungsfläche gefunden, an denen Aschebestandteile fest anhaften. Diese Ausdiffusion von Chrom verursacht innerhalb der Chromoxidschicht infolge von Materialmangel Poren und Löcher. Diese können mit der Zeit nicht ausheilen, da aus der Chromverarmungsschicht keine ausreichende Menge Chrom nachgeliefert werden kann. In der Folge büßt die Deckschicht ihre schützende Wirkung ein. So stellt sich kein stationärer Zustand ein, wie er bei Ausbildung einer perfekten, völlig ausgeheilten, geschlossen Oxidschicht gegeben wäre. Der

6 ZUSAMMENFASSUNG

Konzentrationsgradient, der die Triebkraft der Chromdiffusion darstellt, ist nicht ausgeglichen. Durch die andauernde Ausdiffusion von Chrom in die Asche wird dieser Konzentrationsgradient zudem steiler, was letztlich zur Bildung eines chromfreien Bereiches innerhalb der Legierungsmatrix führt. Falls die Chromoxidschicht delaminieren sollte, wird das fast chromfreie Legierungsmetall freigelegt, der daraufhin einsetzende Korrosionsangriff verläuft dann mit entsprechend großen Reaktionsumsätzen.

In den Auslagerungsversuchen unter SK-Asche mit 0,5 Vol-% SO_2 im Rauchgas bilden sich nach 1584 h und nach 2016 h dichte, gut ausgeheilte Chromoxidschichten mit einer Dicke von jeweils 2 bis 3 μm , unterhalb dieser keine ausgeprägten Chromverarmungszonen existieren. Dies spricht dafür, dass sich vor Ablauf der Versuchsdauer ein stationärer Zustand einstellt und weiteres Schichtwachstum ausbleibt. Dieser stationäre Zustand scheint bereits nach etwa 100 h erreicht. Der Chromgehalt der Legierungsmatrix wird nicht aufgezehrt und stünde nach einem eventuellen Abplatzen der vorhandenen Cr_2O_3 -Schicht zur Generierung einer neuen Schutzschicht zur Verfügung, diese Eigenschaft fehlt den Proben unter synth. BK-Asche völlig.

Entlang der Korngrenzen erfolgt innere Aluminiumoxidbildung. Das Angebot an Sauerstoff unterhalb der Schicht ist nur ausreichend um Al_2O_3 zu bilden. Ebenso ist im Vergleich mit den Auslagerungsversuchen in BK-Asche die innere Sulfidierung geringer ausgeprägt. In die Chromoxidschichten werden keine Eisenoxide eingebaut, wie es bei den Untersuchungen mit BK-Asche der Fall ist. Dies liegt zum einen an der geschlossenen Chromoxidschicht und zum anderen auch daran, dass diese Asche nicht an der Probe anhaftet.

Den Ergebnissen der Simulationsrechnungen kann entnommen werden, dass die Aggressivität eines Systems Rauchgas-Belag-Werkstoff von vielen Faktoren abhängig ist. Beläge, die geeignet sind die Bildung von freien Schwefeloxiden im Rauchgas durch Verbindungsbildung, z.B. Calciumsulfat, zu reduzieren, sind weniger aggressiv als Beläge denen diese Möglichkeit fehlt. Gleichrangig ist auch die Belagsmenge und -beschaffenheit dafür verantwortlich, inwieweit das System potentiell korrosiv ist, oder nicht. Bilden sich sulfatdominierte Verschmutzungen, so sind diese aufgrund der geringen Neigung sich fest mit der Werkstoffoberfläche zu verbinden, günstiger für den Kraftwerksbetrieb. Diese Beläge lösen keine Schichtbildner, wie z.B. Chrom aus Werkstoff und sind häufig einfacher abzureinigen.

6.1 Fazit

Sulfatinduzierte Heißgaskorrosion findet statt, sobald sich ein genügend hoher Schwefeltrioxidpartialdruck zur Bildung eines Metallsulfates (bei Nickelbasiswerkstoffen Nickelsulfat) einstellt und gleichzeitig (schmelzflüssige) Alkalisulfate aus dem Rauchgas auskondensieren. Diese beiden Voraussetzungen müssen nicht nur gleichzeitig eintreffen, es muss sich auch eine ausreichende Konzentration an schmelzflüssigen Alkali-/Nickelsulfaten an der Werkstoffoberfläche einstellen, damit es zur katastrophalen Werkstoffschädigung kommen kann. Maßnahmen, die das Auftreten einer dieser Bedingungen verhindern, sollten das Korrosionsrisiko reduzieren können. Sind die Sulfate innerhalb des Belags so verteilt, dass diese kritische Konzentration am Reaktionsort nicht auftritt, so kann trotz thermodynamischer Vorhersage der

Korrosionsangriff unterbleiben. Bei den hier untersuchten Kohlen und den bei der Verbrennung entstehenden Aschen und Rauchgase wird die Hochtemperaturkorrosion Typ-II nicht vollständig zu vermeiden sein. Dazu sind die Zeitspannen, in denen sich kritische Bedingungen einstellen können, zu lang. Dem Kraftwerksbetreiber stehen allerdings mehrere Ansatzpunkte das Korrosionsrisiko zu reduzieren zur Verfügung. Brennstoffseitig kann an den Schwefelgehalten, durch Zugaben von schwefelbindenden Hilfsstoffen (Kalk oder Kalkstein) und/oder durch Abmischen mit anderen Kohlen der Gehalt an Schwefeloxiden im Rauchgas reduziert werden. Durch einen dosierten Eingriff kann das korrosive Potential des Rauchgas verringert werden. Ascheseitig steht mit Beimischungen von alumosilikatreichen Kohlen ein potentieller Weg offen, der die Bildung von Alkalisulfaten in (kälteren) Kesselbereichen limitiert oder unterdrückt, indem die Alkalien eingebunden werden und so nicht zur Bildung von Alkalisulfaten zur Verfügung stehen.

Das gefundene Werkstofffranking (S. 103) und an anderer Stelle veröffentlichte Arbeiten [62], [63], [64], [61], [65] und [66] weisen daraufhin, dass der Chromgehalt essentiell für die Stabilität des Werkstoffs gegen Heißgaskorrosion Typ-II ist und nicht unter 25% bis 30% liegen sollte. Speziell Baker und Smith sowie Brill stellen dabei heraus, dass der Anteil an Molybdän im Werkstoff unbedingt zu begrenzen ist. Der Molybdänanteil ist der Grund für die geringe Korrosionsstabilität des Werkstoffs Alloy 617 unter den Bedingungen der belagseitigen Hochtemperaturkorrosion. Die Problematik der Ausdiffusion von schichtbildenden Chromionen in die Asche ist möglicherweise durch optimierte oder häufigere Abreinigungsprozesse lösbar. Hilfreich ist in diesem Zusammenhang, wenn die Beläge keine feste und innige Verbindung mit dem Werkstoff eingehen. Hier sei nochmals auf die Ergebnisse der Untersuchungen von Zhao [65] verwiesen, der diese Ausdiffusion von Chromat in die bei den Experimenten verwendeten Quarzschiffchen beobachtet hat. Ein Lösen von Chromat in der oxidischen Aschematrix ist durch den oben genannten Eingriff, der Zugabe von Hilfsstoffen oder durch Abmischen von Kohlen, deren Verschmutzungsverhalten im Kessel diese Problematik nicht entstehen lassen und einfacher abzureinigen sind, eventuell vermeidbar.

7 Literatur

1. *World Energy Outlook 2008*. 2008, International Energy Agency.
2. UN-DESA, *World Population Prospects: The 2008 Revision, Stand: Mai 2010*. 2010, Department of Economic and Social Affairs.
3. Schröpel, W., *Effizienz- und Einsparpotentiale elektrischer Energie in Deutschland*, in *VDE-Studie*. 2008, Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik.
4. nn, *Schweizerische Elektrizitätsstatistik 2009*, in *Elektrizitätsstatistik*. 2009, BFE - Bundesamt für Energie: Bern.
5. Rempel, H., S. Schmidt, and U. Schwarz-Schampera, *Energierohstoffe 2009: Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit*. 2009, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
6. nn, *Kurzbericht - Verfügbarkeit und Versorgung mit Energierohstoffen*. 2006, BMWi Abteilung III.
7. *World Energy Outlook 2009*. 2009, International Energy Agency.
8. Mieske, K., U. Milles, and J. Oexmann, *Kraftwerke mit Kohlenverbrennung - Höherer Wirkungsgrad reduziert CO₂-Emission*. 2007, BINE Informationsdienst.
9. *Kohlekraftwerk - deutsche wikipedia - abgerufen 17. Februar 2011 - de.wikipedia.org/wiki/Kohlekraftwerk*. 2011 [cited].
10. Oleschko, H., *Freisetzung von Alkalien und Halogeniden bei der Kohleverbrennung - Dissertation - RWTH Universität, Aachen*. 2007.
11. Meyer, H., et al., *KOMET 650 - Kohlebefeuerte Kraftwerke mit Dampftemperaturen bis zu 650°C*. VGB Powertech, 2008.
12. Benson, S.A., E.A. Sondreal, and J.P. Hurley, *Status of coal ash behavior research*. *Fuel Processing Technology*, 1995. **44**(1-3): p. 1-12.
13. Muhammadieh, M., *Beitrag zur Ermittlung des Ansatzbildungspotenzials von Braunkohlen in Dampferzeugern - Dissertation - Technische Universität Bergakademie, Freiberg*. 2007.
14. Gumz, W., H. Kirch, and M. Makowsky, *Schlackenkunde*. 1958, Berlin Heidelberg: Springer.
15. Zelkowski, J., *Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung*. 2004, Essen: VGB PowerTech e.V.
16. Effenberger, H., *Dampferzeugung*. 2000, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.
17. Michel, J.R. and L.S. Wilcoxson, *Ash deposits on boiler surfaces from burning central Illinois coal*. *American Society of Mechanical Engineers*, 1955.
18. Jokiniemi, J.K., et al., *Numerical simulation of vapour-aerosol dynamics in combustion processes*. *Journal Aerosol Science*, 1994. **25**.
19. Schlüter, A., *Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern - Dissertation - RWTH Universität, Aachen*. 2008, RWTH Aachen.
20. Schlechter, G., *Untersuchungen zum Ansatzbildungsverhalten Rheinischer Braunkohlen in staubgefeuerten Verbrennungsanlagen - Dissertation - RWTH Universität, Aachen*. 2003, RWTH Aachen.
21. Gutmann, V. and E. Henge, *Anorganische Chemie*. 1990, Weinheim New York: VCH-Verlag.
22. Riedel, E., *Anorganischen Chemie*. Vol. 2. verb. Auflage. 1990, Berlin: deGryter.
23. Marier, P. and H.P. Dibbs, *The catalytic conversion of SO₂ to SO₃ by fly ash and the capture of SO₂ and SO₃ by CaO and MgO*. *Thermochimica Acta*, 1973. **8**(1-2): p. 155-165.
24. Bryers, R.W., *Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996. **22**(1): p. 29-120.
25. Wickert, K., *Verschmutzung der Berührungsheizflächen in kohlebefeuerten Dampferzeugern*. *Brennstoff-Wärme-Kraft*, 1961. **68**.
26. Escobar-Muñoz, I.C., *Einbindung von Alkalimetallen bei der Druckkohlenstaubfeuerung - Dissertation - RWTH Universität, Aachen*. 2007, Universität.
27. Reichelt, T., *Freisetzung gasförmiger Alkalienverbindungen bei atmosphärischer und druckaufgeladener Verbrennung*, in *Fortschrittberichte VDI Reihe 3*. 2001, VDI Verlag: Düsseldorf.
28. Punjak, W.A. and F. Shadman, *Aluminosilicate sorbents for control of alkali vapors during coal combustion and gasification*. *Energy & Fuels*, 1988. **2**(5): p. 702-708.
29. Punjak, W.A., M. Uberoi, and F. Shadman, *High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents*. *AIChE Journal*, 1989. **35**(7): p. 1186-1194.
30. Aho, M. and E. Ferrer, *Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass*. *Fuel*, 2005. **84**(2-3): p. 201-212.
31. Turn, S.Q., et al., *A review of sorbent materials for fixed bed alkali getter systems in biomass gasifier combined cycle power generation applications*. *Journal of the Institute of Energy*, 1998. **71**.
32. Müller, M., *Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuerten Kombikraftwerken - Habilitationsschrift - RWTH Universität, Aachen*. 2009.
33. Steffin, C.S., W. Wanzl, and K.H.v. Heek. *Study on the evaporation and reaction of alkali in coal ashes*. *Proceedings. in 9th International Conference of Coal Science*. 1997. Essen.
34. Rieger, M., D. Mönter, and R.A. Schulz. *Removal of Alkali from High Temperature Gases: Sorbent Reactivity and Capacity*. in *4th International Symposium & Exhibition Gas Cleaning at High Temperatures*. 1999. Karlsruhe.
35. Wolf, K., *Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung - Dissertation - RWTH Universität, Aachen*. 2003, RWTH-Aachen.

7 LITERATUR

36. Wu, B., K.K. Jaanu, and F. Shadman, *Multi-functional sorbents for the removal of sulfur and metallic containments from high-temperature gases*. Environmental Science & Technology, 1995. **29**(6).
37. Boow, J., *Sodium/ash reactions in the formation of fireside deposits in pulverized-fuel-fired boilers*. Fuel, 1972. **51**(3): p. 170-173.
38. Lee, S.H.D. and I. Johnson, *Removal of gaseous alkali metal compounds from hot flue gas by particulate sorbents*. Engineering Power, 1980. **102**
39. Lee, S.H.D., W.M. Swift, and I. Johnson. *Regeneration of activated bauxite used as a granular sorbent for removing gaseous alkali metal compounds from hot flue gas*. in Gas Turbine Division of ASME. 1980. New Orleans.
40. Lee, S.H.D., R.F. Henry, and K.M. Myles, *Removal of alkali vapors by a fixed granular-bed sorber using activated bauxite as a sorbent*. 1985. Medium: X; Size: Pages: 11.
41. Neville, M. and A.F. Sarofim, *The fate of sodium during pulverized coal combustion*. Fuel, 1985. **64**(3): p. 384-390.
42. Singheiser, L. and W.J. Quadackers, *Grundlagen der Oxidation*. 2009: DGM-Seminar Hochtemperaturkorrosion, Jülich, 2009.
43. Quadackers, W.J., *Grundlagen der Oxidation von Legierungen*. 2009: DGM-Seminar Hochtemperaturkorrosion, Jülich, 2009.
44. Birks, N., G.H. Meier, and F.S. Pettit, eds. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. 2006, Cambridge university Press: Cambridge, New York.
45. Bürgel, R., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. 2006, Wiesbaden: Vieweg+Teubner.
46. Atkins, P., *Physikalische Chemie*. 1990, Weinheim Basel: VCH.
47. Barrow, G.D., *Physikalische Chemie*. Vol. 6., berichtigte Auflage. 2000: Vieweg.
48. Höpke, H., *Oberflächenanalytische Untersuchungen zum Einfluß Aktiver Elemente auf das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von Fe-Cr-Ni-Stählen in HCl-haltigen Gasgemischen - Dissertation Universität Düsseldorf*. 2000.
49. Bramhoff, D., H.J. Grabke, and H.P. Schmidt, *Einflüsse von HCl und N₂ auf die Hochtemperaturkorrosion in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffdruck*. Materials and Corrosion, 1989. **40**(11): p. 642-650.
50. Hindam, H. and D.p. Whittle. *Microstructure, Adhesion, and Growth Kinetics of Protective Scales on Metals and Alloys*. in *Proceedings - Corrosion-Erosion-Wear of Materials in Emerging Fossil Energy Systems*. 1982. Berkeley CA: National Association of Corrosion Engineers.
51. Kofstad, P., *High Temperature Corrosion*. 1988, London New York: Elsevier Applied Science.
52. Meier, G.H., *A review of advances in high-temperature corrosion*. Materials Science and Engineering A, 1989. **120-121**(Part 1): p. 1-11.
53. Rapp, R.A. and Y.S. Zhang, *HOT CORROSION OF MATERIALS - FUNDAMENTAL-STUDIES*. Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 1994. **46**(12): p. 47-55.
54. Rapp, R.A., et al., *High temperature corrosion in energy systems*. Materials Science and Engineering, 1981. **50**(1): p. 1-17.
55. Rapp, R.A., *Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals*. Materials Science and Engineering, 1987. **87**: p. 319-327.
56. Srivastava, S.C., K.M. Godiwalla, and M.K. Banerjee, *Fuel ash corrosion of boiler and superheater tubes*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(4): p. 835-849.
57. Ganesan, P. and G.D. Smith, *Oxide Scale Formation on Selected Candidate Combustor Alloys in Simulated Gas Turbine Environments*. Journal of materials engineering, 1988. **9**(4).
58. Rapp, R.A., *Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?* Corrosion Science, 2002. **44**(2): p. 209-221.
59. Eliaz, N., G. Shemesh, and R.M. Latanision, *Hot corrosion in gas turbine components*. Engineering Failure Analysis, 2002. **9**(1): p. 31-43.
60. Castello, P., et al., *Laboratory-simulated fuel-ash corrosion of superheater tubes in coal-fired ultra-supercritical-boilers*. 2000. p. 786-790.
61. Castello, P., *Simulated coal ash corrosion of Ni-based alloys*. Materials at high temperatures, 2002. **19**(1): p. 29-40.
62. Baker, B.A. and G.D. Smith, *Corrosion Resistance of Alloy 740 as Superheater Tubing in Coal-Fired Ultra-Supercritical Boilers*. The NACE Annual Conference 2004, 2004.
63. Baker, B.A., *A new alloy designed for superheater tubing in coal-fired ultra supercritical boilers*, in *Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, Proceedings*. 2005. p. 601-611.
64. Brill, U., *Nickel, Cobalt und Nickel- und Cobalt-Basislegierungen*. Korrosion und Korrosionsschutz. 2009: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1076-1168.
65. Zhao, S., X. Xie, and G.D. Smith, *The oxidation behavior of the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na₂SO₄ deposit*. Surface and Coatings Technology, 2004. **185**(2-3): p. 178-183.
66. Zhao, S., et al., *Research and Improvement on structure stability and corrosion resistance of nickel-base superalloy INCONEL alloy 740*. Materials & Design, 2006. **27**(10): p. 1120-1127.
67. Erhardt, L., *Über die Entzunderung nichtrostender Cr- und Cr-Ni-Stähle*. Neue Hütte, 1970. **15**(1): p. 3-7.
68. Strehblow, H.-H., *Mechanisms of Pitting Corrosion*. second edition ed. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, ed. P. Marcus and J. Oudar. 2002, New York: Marcel Dekker.
69. Tamba, A. and N. Azzerri, *Anodic pickling of stainless steels in sulphuric acid*. Journal of Applied Electrochemistry, 1972. **2**(3): p. 175-181.
70. Azzerri, N. and A. Tamba, *Potentiostatic pickling: a new technique for improving stainless steel processing*. Journal of Applied Electrochemistry, 1976. **6**.

71. Ferrari, et al., *Development of a new electrolytic/potentiostatic pickling process for stainless and high-alloyed steel*. 2002, Luxembourg, INTERNATIONAL: European Commission. 84.
72. Hildén, J., et al., *Electrolytic pickling of stainless steel studied by electrochemical polarisation and DC resistance measurements combined with surface analysis*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(24-25): p. 3859-3866.
73. Ipek, N., et al., *Electrolytic pickling of duplex stainless steel*. *Materials and Corrosion*, 2005. **56**(8): p. 521-532.
74. Beetge, F.G.E. and F.P. Robinson, *Scale Removal From Surface Of CR-26-NI-6 Stainless-Steel*. *Metallurgia and Metal Forming*, 1973. **40**(4): p. 114-118.
75. Zadgorska, Z., et al., *Contribution to the quantitative analysis of oxide layers formed on high-temperature alloys, using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1983. **314**(3): p. 356-361.
76. Horstenkamp, A., *Development of a scale removal technology for nickel-base alloys for the determination of side-related mass loss curves - Bachelor Thesis*, in *Forschungszentrum Jülich GmbH*. 2009, Hanze Hogeschool Groningen: Jülich.
77. Vetter, K.J. and H.H. Strehblow, *Entstehung und Gestalt von Korrosionslöchern bei Lochfraß an Eisen und theoretische Folgerungen zur Lochfraßkorrosion*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1970. **74**(10): p. 1024-1035.
78. Vetter, K.J. and H.-H. Strehblow. *Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications*. in *Localized Corrosion*. 1974. NACE Houston.
79. Löchel, B.P. and H.H. Strehblow, *On the Mechanism of breakdown of passivity of iron for instationary conditions*. *Materials and Corrosion*, 1980. **31**(5): p. 353-358.
80. Strehblow, H.-H., ed. *Passivity of Metals*. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, ed. R.C. Alkire and D.M. Kolb. 2003, WILEY-VCH Verlag: Weinheim.
81. Vetter, K.J., *Elektrochemische Kinetik*. 1961, Berlin Göttingen Heidelberg: Springer-Verlag.
82. Olivier, R., *Dissertation - Universität, Leiden*. 1955, Universität Leiden: Leiden.
83. Edström, J.O., J.C. Carlén, and S. Kämpinge, *Anforderungen an Stähle für die chemische Industrie*. *Materials and Corrosion*, 1970. **21**(10): p. 812-821.
84. Coad, J.P., G. Tappin, and J.C. Rivière, *A novel method of interface exposure*. *Surface Science*, 1982. **117**(1-3): p. 629-638.
85. Martin, J., et al. *Druckaufgeladene Dampfwirbelschicht-Trocknung (DDWT) von Braunkohlen: Von den Betriebsergebnissen des Versuchstrockners (0,5 t/h) zur Konzeptentwicklung der Großtechnischen Versuchsanlage (GTVA, 70 t/h)*. in *39. Kraftwerkstechnischen Kolloquium "Verfahren und Anlagen der Hochtemperatur-Energietechnik: Stand und Perspektiven"*. 2007. Dresden.
86. Zurek, J. and W.J. Quadackers, *unveröffentlichte Arbeiten - Forschungszentrum Jülich GmbH*. 2011.
87. Rowe, J.J., G.W. Morey, and C.S. Zen, *Quinary reciprocal salt system sodium, potassium, magnesium, calcium/chloride, sulfate. Review of the literature with new data*. *U. S., Geol. Surv., Prof. Pap.*, 1972: p. 1-37
88. Müller, M., et al., *Thermodynamische Modellrechnungen zur Risikoabschätzung sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion in Braunkohle gefeuerten 700 °C Kraftwerken*. 2002, Forschungszentrum Jülich GmbH.
89. Müller, M., *mündliche Mitteilung*. 2011.
90. Niksa, S., et al., *Coal quality impacts on alkali vapor emissions from pressurized fluidized bed coal combustors*. *Combustion science and technology*, 2001. **165**.
91. Coda, B., et al., *Behavior of Chlorine and Enrichment of Risky Elements in Bubbling Fluidized Bed Combustion of Biomass and Waste Assisted by Additives*. *Energy & Fuels*, 2001. **15**(3): p. 680-690.
92. Otsuka, N., *Effects of fuel impurities on the fireside corrosion of boiler tubes in advanced power generating systems--a thermodynamic calculation of deposit chemistry*. *Corrosion Science*, 2002. **44**(2): p. 265-283.

8 Anhang

Zu 3.2.2 Synthetisches Rauchgas

- Ideales Verhalten der Gase
- SO₂-Partialdruck im Rauchgas willkürlich 0,5 Vol-% (schwefelreiche Kohle)
- Restwassergehalt der Braunkohlen 15 %
- Kohlenstoffgehalt 65 Gew-%
- Schwefelgehalt 0,5 Gew-%

Berechnungen mit $n = m / M$ und $V = n V_m$, hierbei ist $V_m = 22,41 \text{ dm}^3/\text{mol}$ das Molvolumen eines idealen Gases bei Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$ und $p = 101325 \text{ Pa}$).

Wasser:

Aggregatzustand	m / g	M / g mol ⁻¹	n / mol	V _m / dm ³ mol ⁻¹	V / dm ³
flüssig H ₂ O _l	15	18,01	0,83		
gasförmig H ₂ O _g				22,41	18,6

Kohlenstoff:

Aggregatzustand	m / g	M / g mol ⁻¹	n / mol
C _s	65	12,01	5,41

Reaktion: C_s + O_{2,g} -> CO_{2,g} :

Aggregatzustand	n / mol	M / g mol ⁻¹	V _m / dm ³ mol ⁻¹	V / dm ³
CO _{2,g}	5,41	43,99	22,41	121,24

Schwefel:

Aggregatzustand	m / g	M / g mol ⁻¹	n / mol
S _s	0,5	32,07	0,015

Reaktion: S_s + O_{2,g} -> SO_{2,g} :

Aggregatzustand	n / mol	M / g mol ⁻¹	V _m / dm ³ /mol	V / dm ³
SO _{2,g}	0,015	64,05	22,41	0,34

Sauerstoffbedarf:

Oxidation Kohlenstoff	Oxidation Schwefel	gesamt	λ = 1,2	Überschuss
5,41 mol	0,015 mol	5,425 mol	6,51 mol	1,085 mol

Luft:

Sauerstoff	Verhältnis N ₂ /O ₂	N ₂
6,51 mol	0,79:0,21	24,9 mol

Rauchgas:

	H ₂ O	CO ₂	SO ₂	O ₂	N ₂	gesamt
mol	0,83	5,41	0,015*	1,09	24,9	
V	18,60	121,24	0,33*	24,42	588,01	752,27
%	2,47	16,1	0,5	3,25	78,2	
% gerundet	2,5	16	0,5	3,5	77,5 Rest	

* in der Rechnung nicht berücksichtigt

8 ANHANG

Zu 4.1 Elektrochemische Entzunderung an Kontrollproben

Anlieferungszustand der untersuchten Legierungen

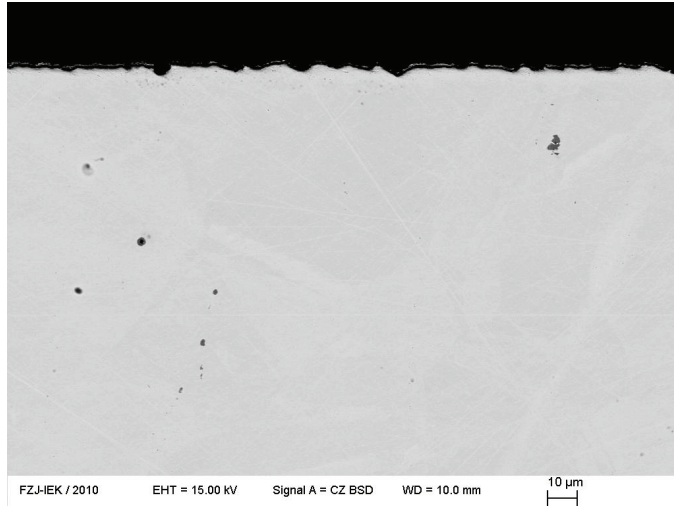


Abbildung 76: Rasterbild Alloy 263 Anlieferungszustand der Rohraußenfläche

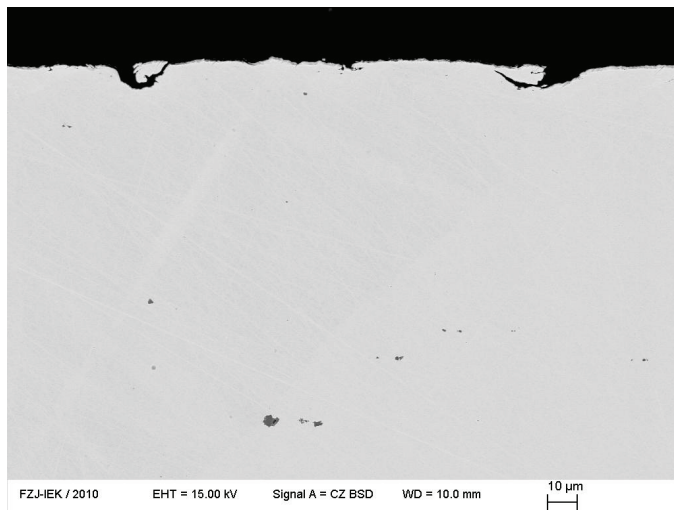


Abbildung 77: Anlieferungszustand der Rohraußenfläche Alloy 617

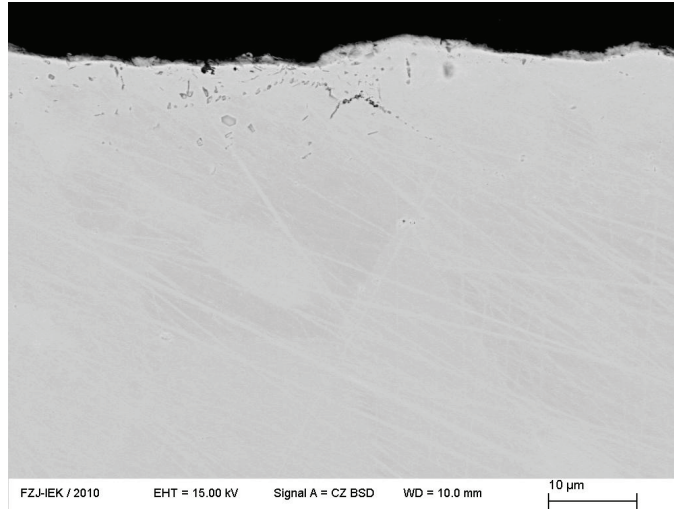
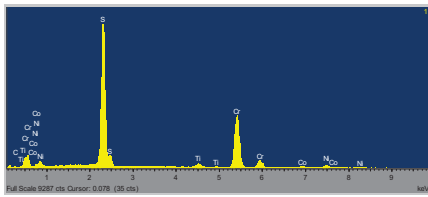
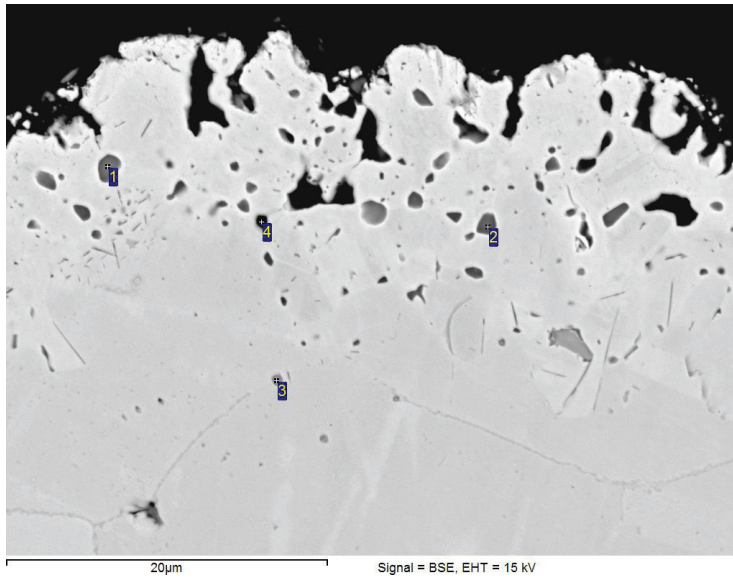
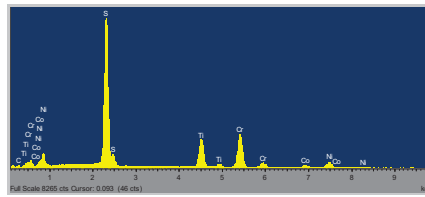


Abbildung 78: Anlieferungszustand der Rohraußenfläche Alloy 740

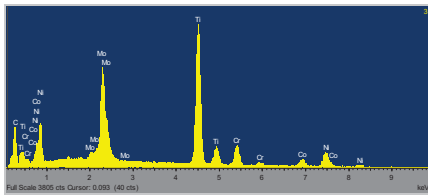
8 ANHANG



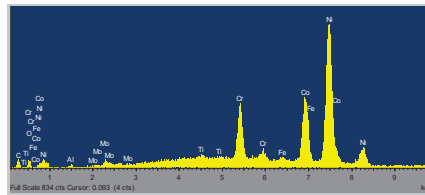
Punkt 1



Punkt 2

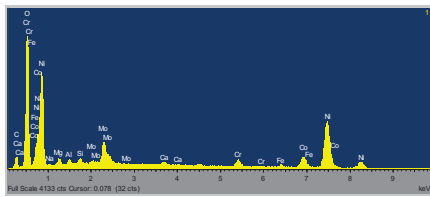
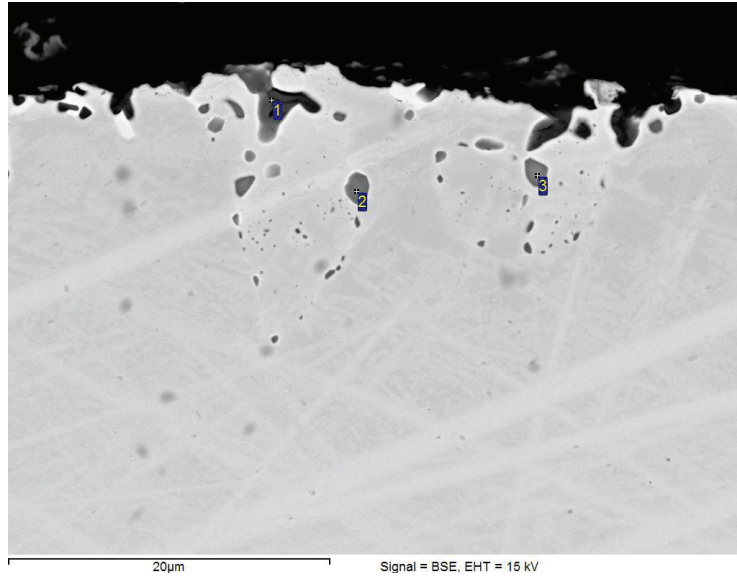


Punkt 3

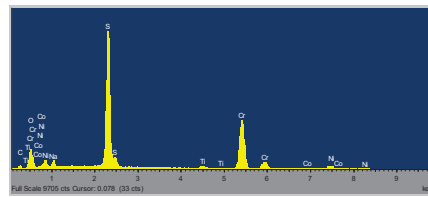


Punkt 4 (Pore)

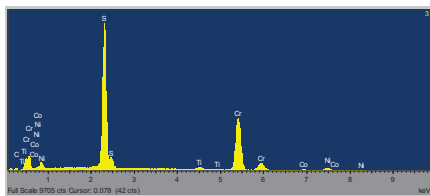
Abbildung 79: REM-Bild und EDX-Analyse Alloy 263 nach Korrosionsversuch und elektrochemischer Entzunderung.



Punkt 1



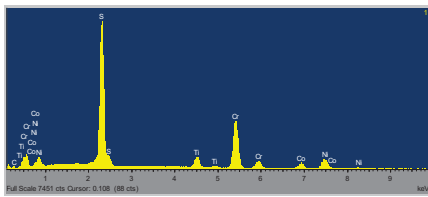
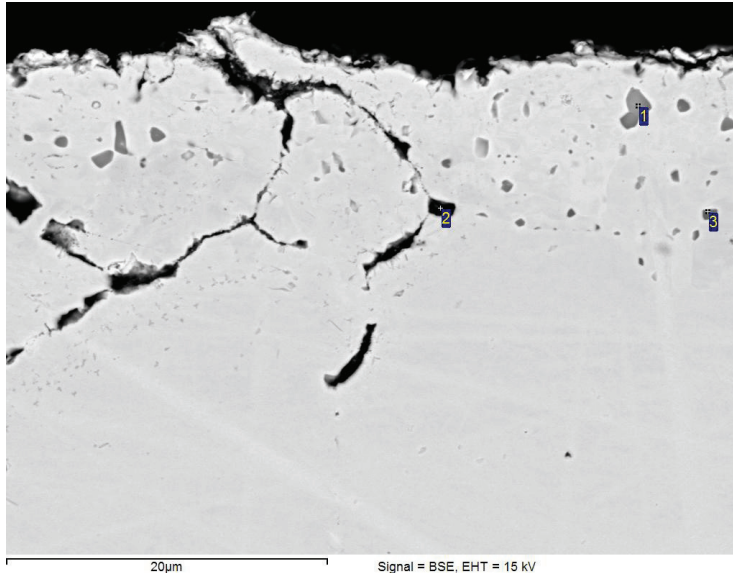
Punkt 2



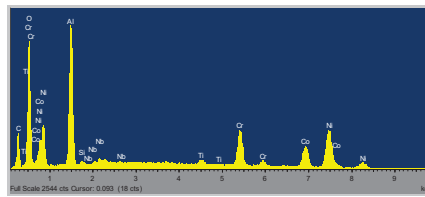
Punkt 3

Abbildung 80: REM-Bild und EDX-Analyse Alloy 617 nach Korrosionsversuch und elektrochemischer Entzunderung.

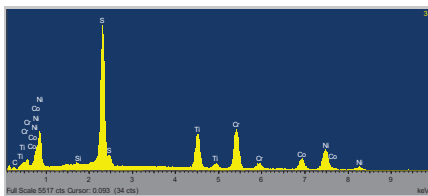
8 ANHANG



Punkt 1



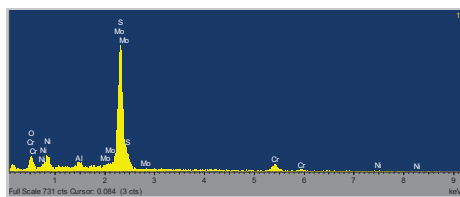
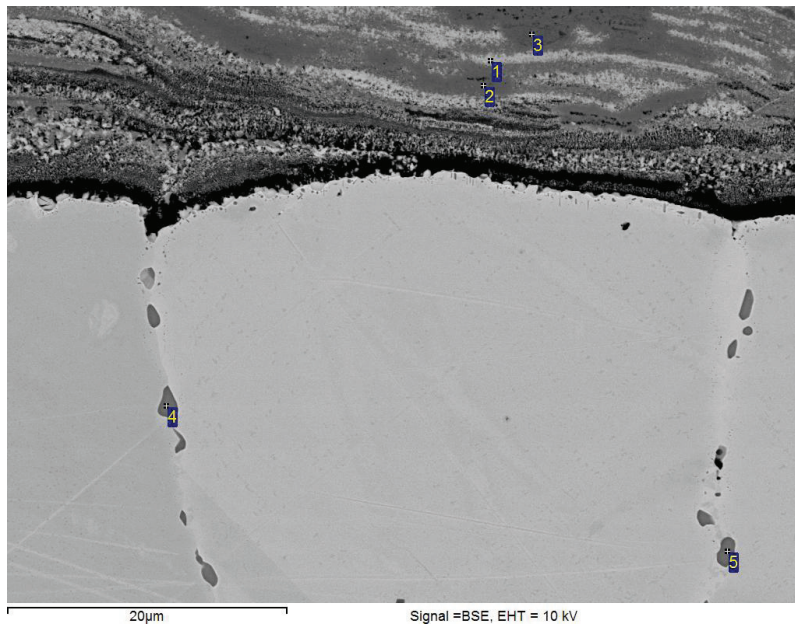
Punkt 2



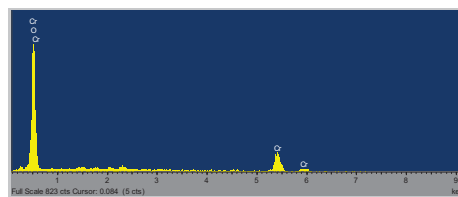
Punkt 3

Abbildung 81: REM-Bild und EDX-Analyse Alloy 740 nach Korrosionsversuch und elektrochemischer Entzunderung.

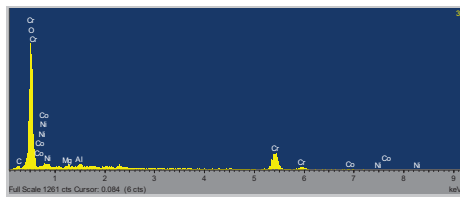
zu 4.3.1 Alloy 263, 617 und 740 in BK-Asche



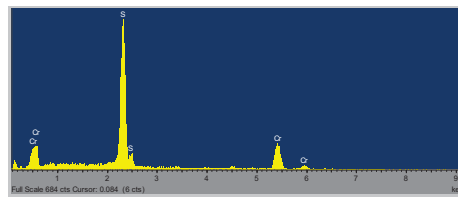
Punkt 1



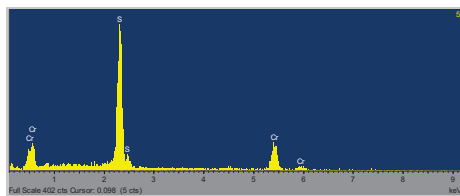
Punkt 2



Punkt 3



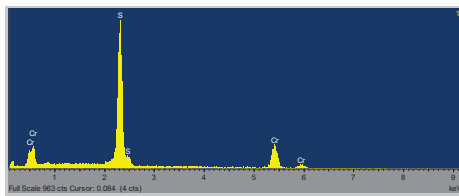
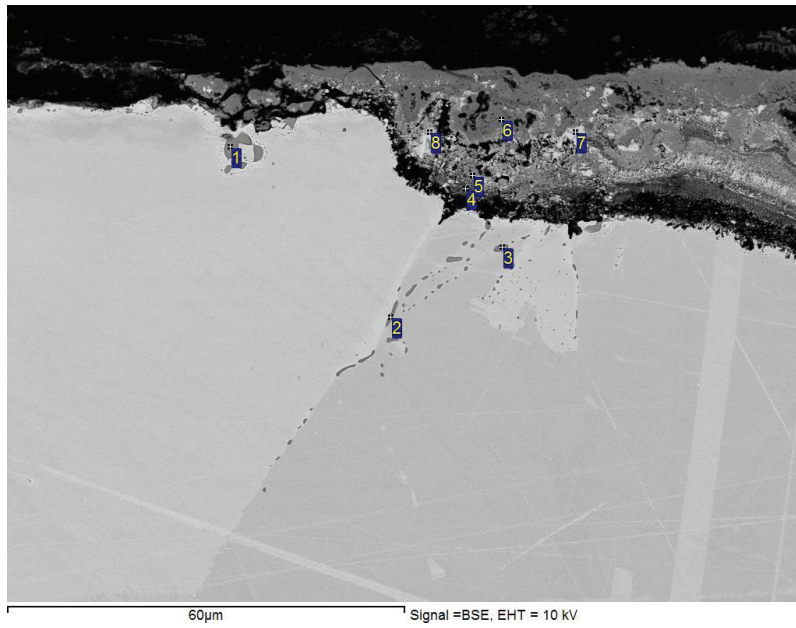
Punkt 4



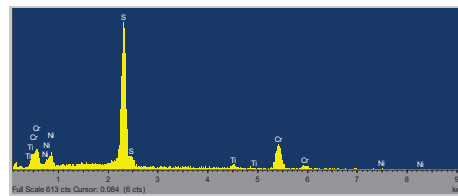
Punkt 5

Abbildung 82: laminarer Schichtaufbau Alloy 617 unter BK-Asche nach 504 h bei 750 °C

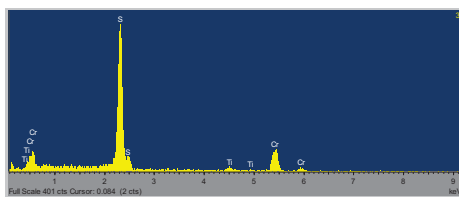
8 ANHANG



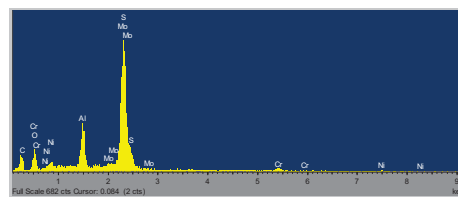
Punkt 1



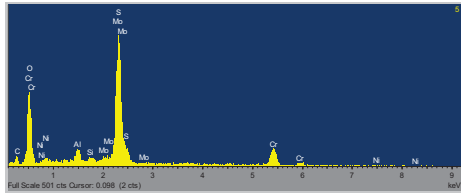
Punkt 2



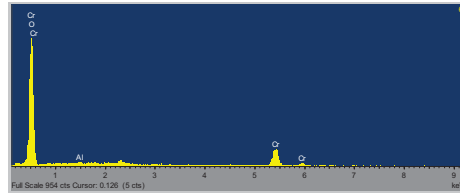
Punkt 3



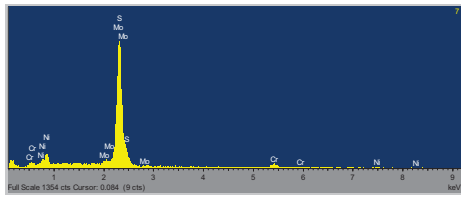
Punkt 4



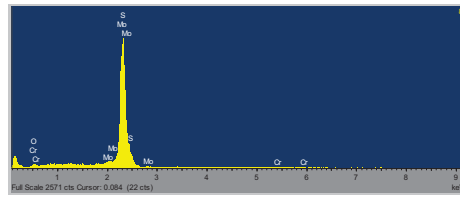
Punkt 5



Punkt 6



Punkt 7



Punkt 8

Abbildung 83: Alloy 617 unter BK-Asche nach 504 h bei 750 °C

8 ANHANG

zu 5.3 Simulationsergebnisse Rauchgase und Aschen

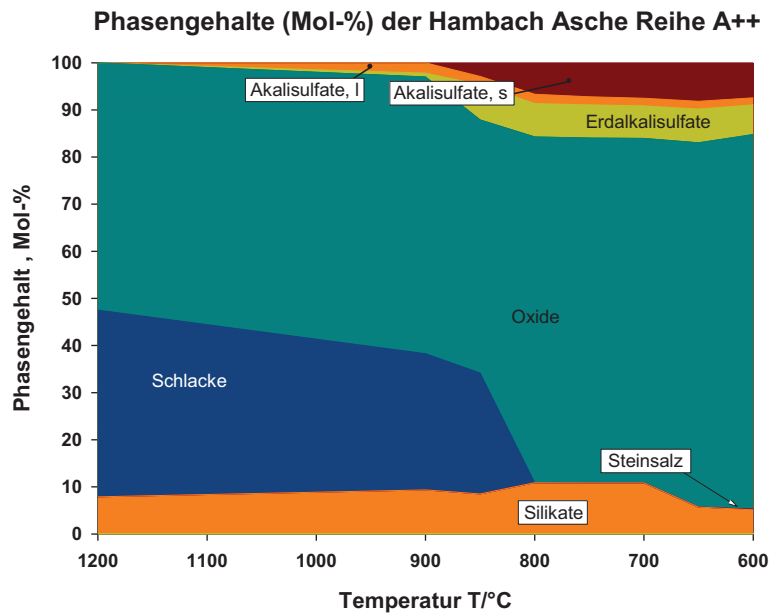


Abbildung 84: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A++

Tabelle 29: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A++

T/°C	Silikate		Oxide		Erdalkalisulfate fest	Alkalisulfate	
	fest	NaCl fest	flüssig	fest		flüssig	fest
1200	7,89		39,62	52,49			
900	9,36		28,91	58,72	0,82	2,20	
850	8,51		25,66	53,72	7,47	1,74	2,90
800	10,89			73,36	7,08	1,98	6,67
750	10,86			73,18	7,03	1,72	7,20
700	10,86			73,09	6,92	1,59	7,53
650	5,72			77,31	7,16	1,64	8,18
600	5,13	0,12		79,51	6,31	1,47	7,45

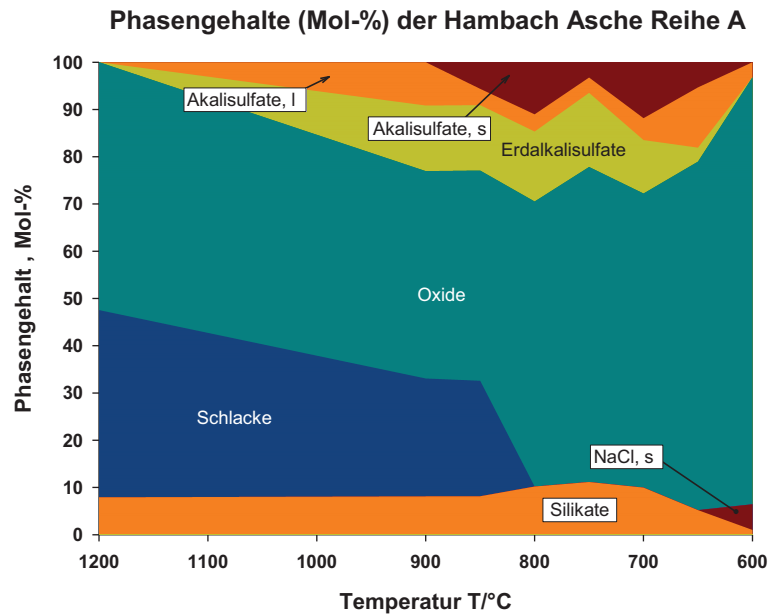


Abbildung 85: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A

Tabelle 30: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A

T/°C	Silikate		Oxide		Erdalkalisulfate fest	Alkalisulfate	
	fest	NaCl fest	flüssig	fest		flüssig	fest
1200	7,89		39,62	52,49			
900	8,08		24,96	43,87	13,90	9,17	
850	8,11		24,46	44,48	13,84	3,46	5,66
800	10,17			60,33	14,80	3,64	11,06
750	11,15			66,66	15,68	3,25	3,25
700	9,96			62,22	11,32	4,63	11,87
650	5,19			73,73	2,96	12,77	5,34
600	0,97	5,45		90,40		3,17	

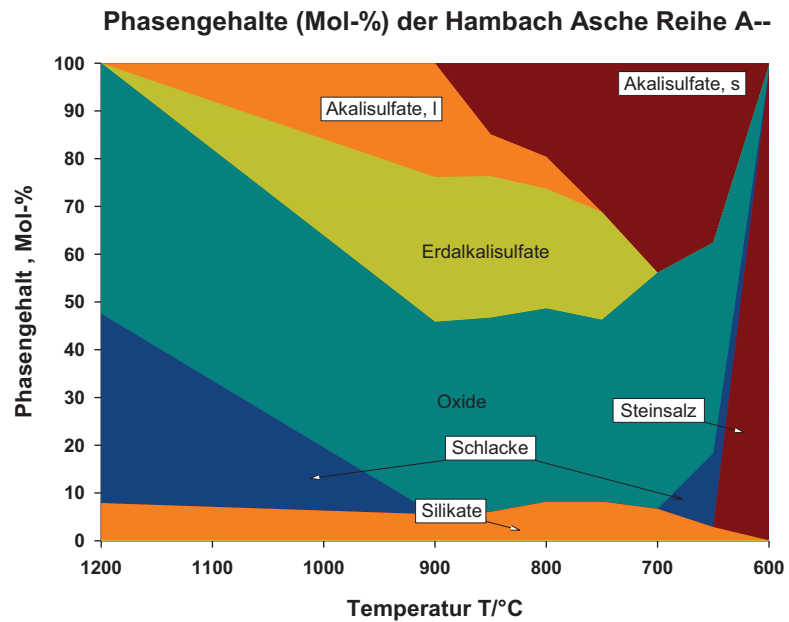


Abbildung 86: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A--

Tabelle 31: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A--

T/°C	Silikate	NaCl	Oxide	Erdalkalisulfate	Alkalisulfate		
	fest	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	
1200	7,89		39,62	52,49			
900	5,51			40,27	30,37	23,85	
850	6,04			40,63	29,66	8,78	14,88
800	8,18			40,43	25,10	6,67	19,61
750	8,20			38,02	22,57		31,21
700	6,69			49,41			43,90
650	2,86		15,48	44,09			37,57
600	0,07	98,32		1,15			0,45

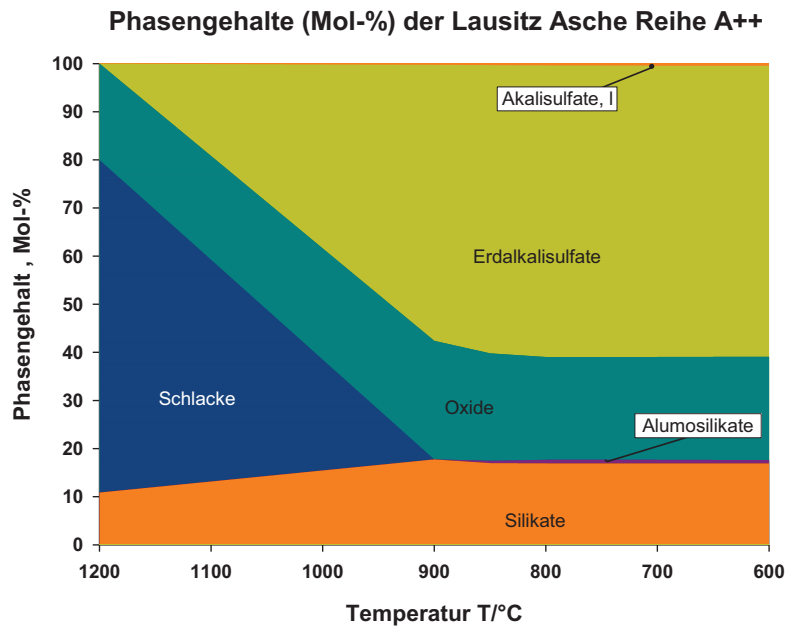


Abbildung 87: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A++

Tabelle 32: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung Lausitz A++

T/°C	Silikate	Alumosilikate	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig
1200	10,86		69,11	20,03		
900	17,73			24,65	57,35	0,27
850	16,96	0,51		22,32	59,88	0,34
800	16,92	0,75		21,36	60,60	0,38
750	16,91	0,76		21,31	60,61	0,41
700	16,91	0,74		21,37	60,54	0,43
650	16,91	0,73		21,42	60,49	0,45
600	16,91	0,72		21,46	60,46	0,46

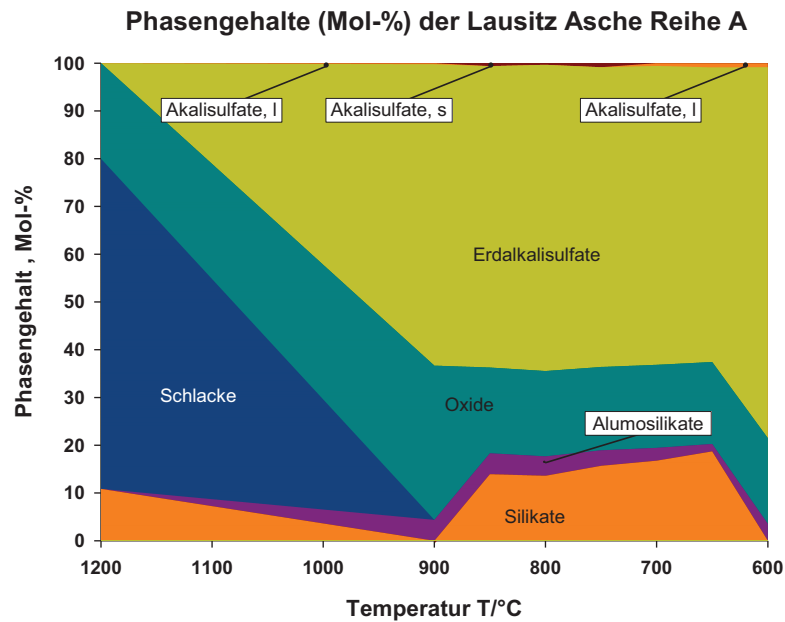


Abbildung 88: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A

Tabelle 33: Aschephase in Mol-% nach Berechnung Lausitz A

T/°C	Silikate	Alumosilikate	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate	
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest
1200	10,86		69,11	20,03			
900		4,37		32,27	63,13	0,23	
850	13,92	4,37		17,95	63,11		0,65
800	13,59	4,08		17,85	64,13		0,35
750	15,69	3,23		17,44	62,78		0,86
700	16,75	2,67		17,41	62,58	0,59	
650	18,71	1,54		17,16	61,69	0,90	
600		3,52		17,94	77,71	0,83	

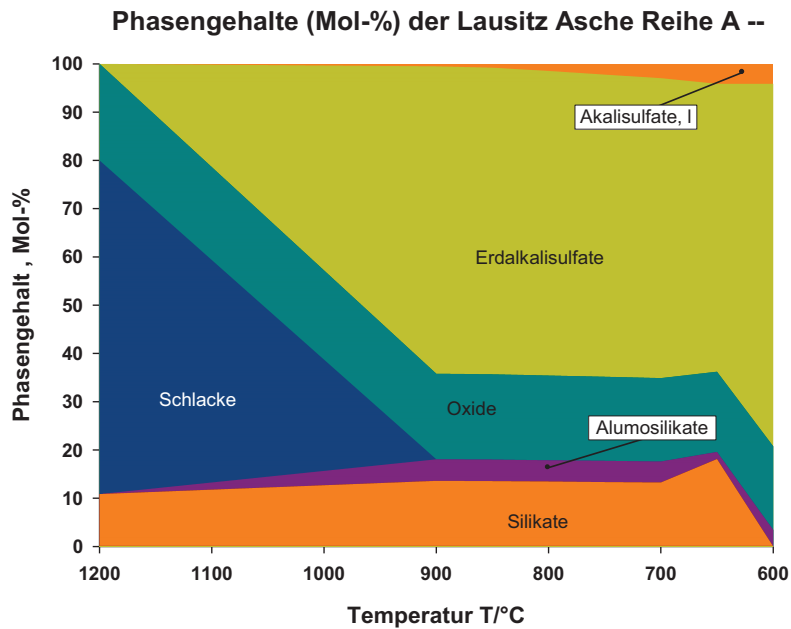


Abbildung 89: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A--

Tabelle 34: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung Lausitz A--

T/°C	Silikate	Alumosilikate	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig
1200	10,86		69,11	20,03		
900	13,59	4,46		17,73	63,69	0,53
850	13,54	4,45		17,67	63,54	0,80
800	13,44	4,42		17,55	63,09	1,49
750	13,34	4,39		17,42	62,60	2,25
700	13,24	4,35		17,29	62,15	2,97
650	18,09	1,49		16,60	59,68	4,13
600		3,40		17,34	75,09	4,17

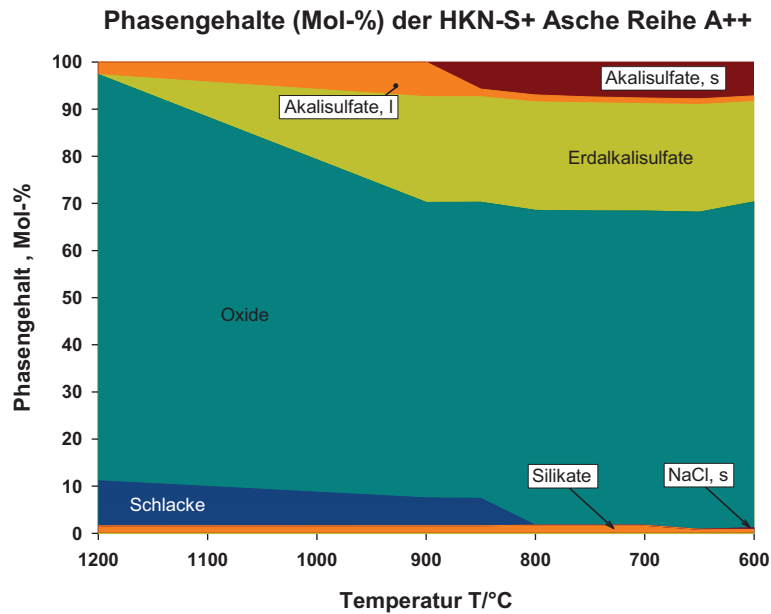


Abbildung 90: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A++

Tabelle 35: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A++

T/°C	Silikate		Oxide		Erdalkalisulfate		Alkalisulfate	
	fest	NaCl fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest	
1200	1,61		9,55	86,18		2,66		
900	1,62		5,91	62,68	22,42	7,37		
850	1,62		5,78	62,83	22,40	1,61	5,75	
800	1,70			66,82	23,02	1,45	7,00	
750	1,70			66,70	22,94	1,26	7,40	
700	1,70			66,69	22,81	1,18	7,63	
650	0,85			67,31	22,83	1,20	7,81	
600	0,80	0,36		69,15	21,31	1,19	7,18	

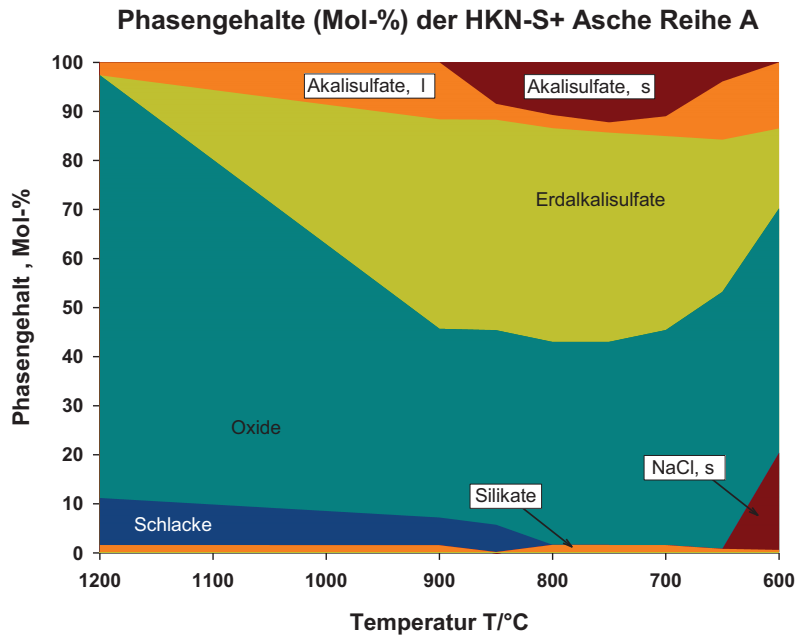


Abbildung 91: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A

Tabelle 36: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A

T/°C	Silikate	NaCl	Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate	
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest
1200	1,61		9,55	86,18		2,66	
900	1,54		5,64	38,47	42,69	11,65	
850	0,16		5,56	39,65	42,91	3,24	8,49
800	1,61			41,36	43,57	2,69	10,77
750	1,59			41,40	42,65	2,09	12,27
700	1,58			43,81	39,56	4,02	11,04
650	0,79			52,39	31,04	11,85	3,93
600	0,58	19,80		49,83	16,28	13,51	

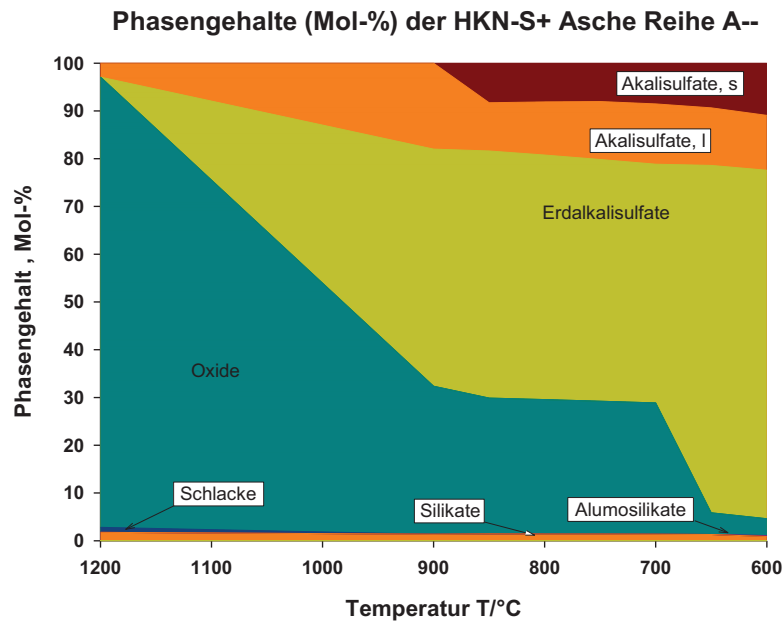


Abbildung 92: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A--

Tabelle 37: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A--

T/°C	Silikate		Alumosilikate Oxide		Erdalkalisulfate Alkalisulfate		
	fest	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest
1200	1,76		1,05	94,29		2,91	
900	1,36			31,01	49,64	17,99	
850	1,42			28,45	51,74	10,10	8,29
800	1,40			28,15	51,20	11,12	8,12
750	1,38			27,84	50,62	12,12	8,03
700	1,37			27,49	49,99	12,63	8,53
650	1,30			4,55	72,74	12,06	9,34
600	0,89	0,20		3,52	72,96	11,49	10,95

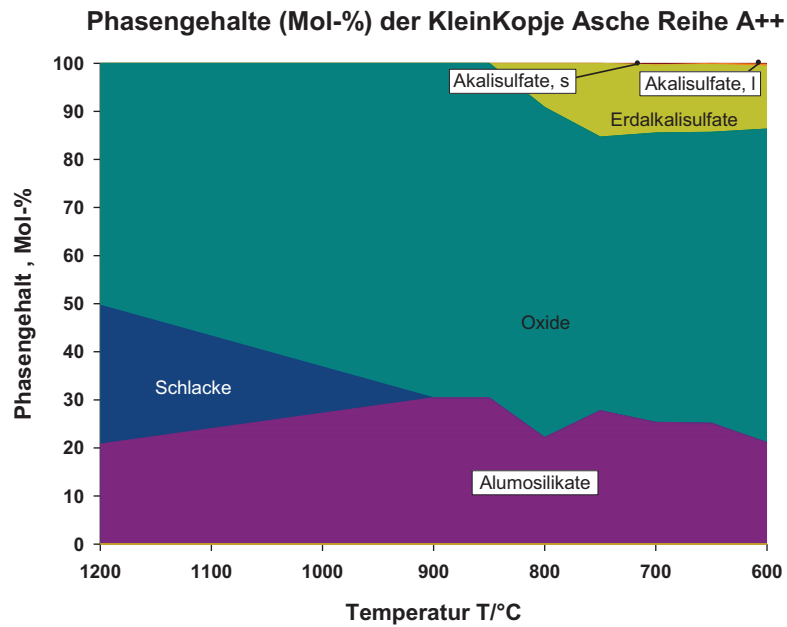


Abbildung 93: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A++

Tabelle 38: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A++

T/°C	Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate	
	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest	
1200	20,80	28,88	50,31				
900	30,44		69,56				
850	30,44		69,56				
800	22,17		68,63	9,20			
750	27,77		56,91	15,33			
700	25,32		60,20	14,16		0,32	
650	25,15		60,49	14,13	0,23		
600	21,12		65,21	13,10	0,57		

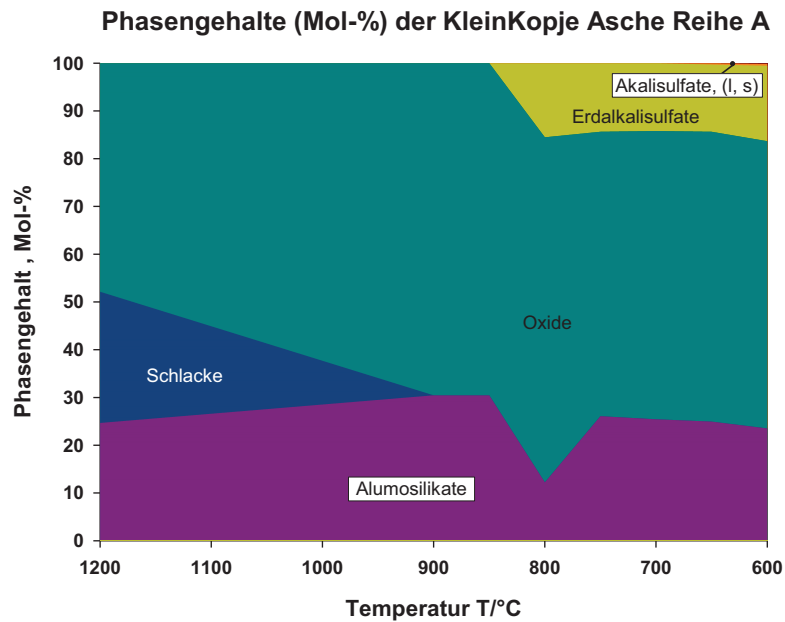


Abbildung 94: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A

Tabelle 39: Aschephase in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A

T/°C	Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate		Alkalisulfate	
	fest		flüssig	fest	fest	flüssig	flüssig	fest
1200	24,65		27,48	47,87				
900	30,44			69,56				
850	30,45			69,55				
800	12,21			72,25	15,54			
750	26,08			59,53	14,39			
700	25,41			60,39	14,20			
650	24,95			60,67	14,09		0,29	
600	23,49			60,17	15,80		0,36	0,18

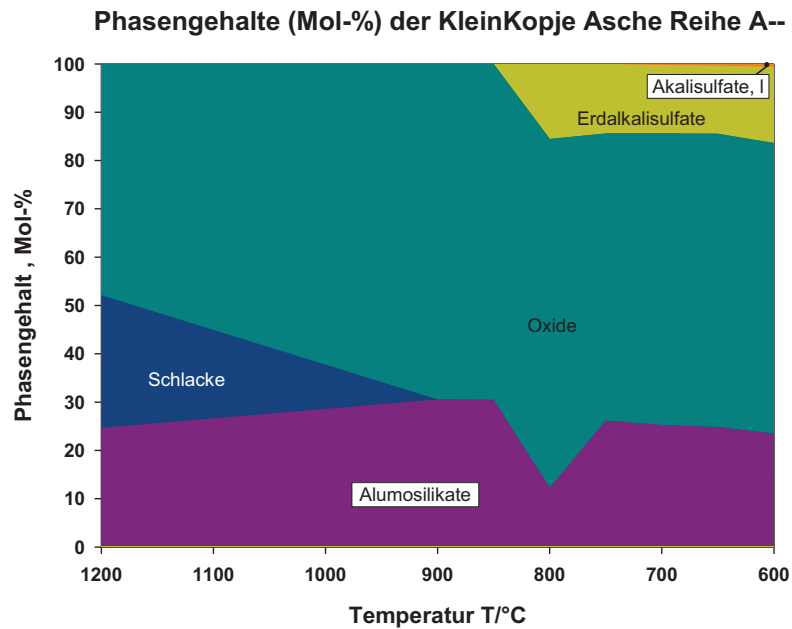


Abbildung 95: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A--

Tabelle 40: Aschephase in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A--

T/°C	Alumosilikate	Oxide	Erdalkalisulfate		Alkalisulfate	
	fest	flüssig	fest	fest	flüssig	fest
1200	24,65	27,48	47,87			
900	30,57		69,43			
850	30,47		69,53			
800	12,23		72,22	15,55		
750	26,15		59,45	14,41		
700	25,25		60,36	14,15	0,24	
650	24,79		60,75	14,05	0,41	
600	23,48		60,14	15,78	0,54	0,08

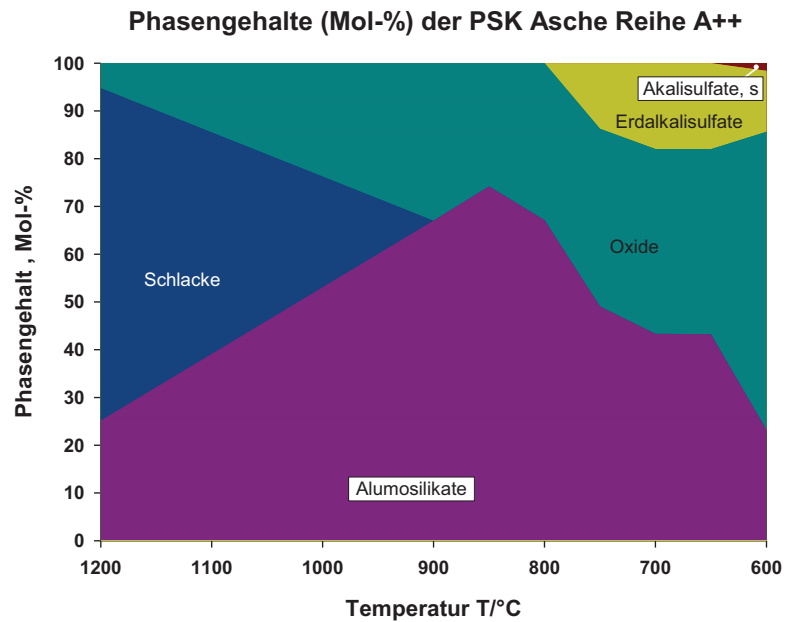


Abbildung 96: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A++

Tabelle 41: Aschephase in Mol-% nach Berechnung PSK A++

T/°C	Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate
	fest	flüssig	fest		fest	fest
1200	25,18	69,60	5,23			
900	67,03		32,97			
850	74,20		25,80			
800	67,10		32,90			
750	49,04		37,20		13,76	
700	43,32		38,70		17,98	
650	43,24		38,75		18,01	
600	23,18		62,44		12,77	1,61

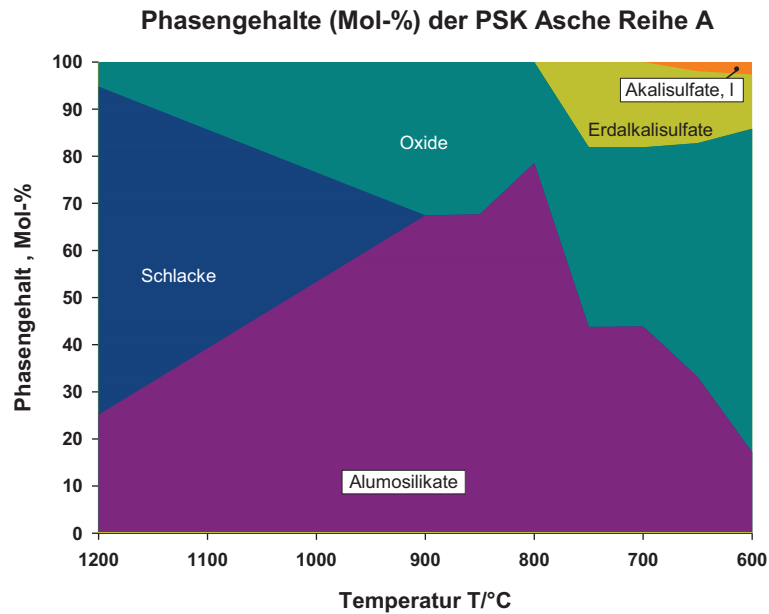


Abbildung 97: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A

Tabelle 42: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung PSK A

T/°C	Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate	Alkalisulfate
	fest	flüssig	flüssig	Oxide fest	fest	flüssig
1200	25,13	69,64	5,23			
900	67,46	32,54				
850	67,66	32,34				
800	78,56	21,44				
750	43,77	38,15	18,08			
700	43,86	38,03	18,11			
650	33,15	49,62	15,28	1,96		
600	17,15	68,68	11,49	2,68		

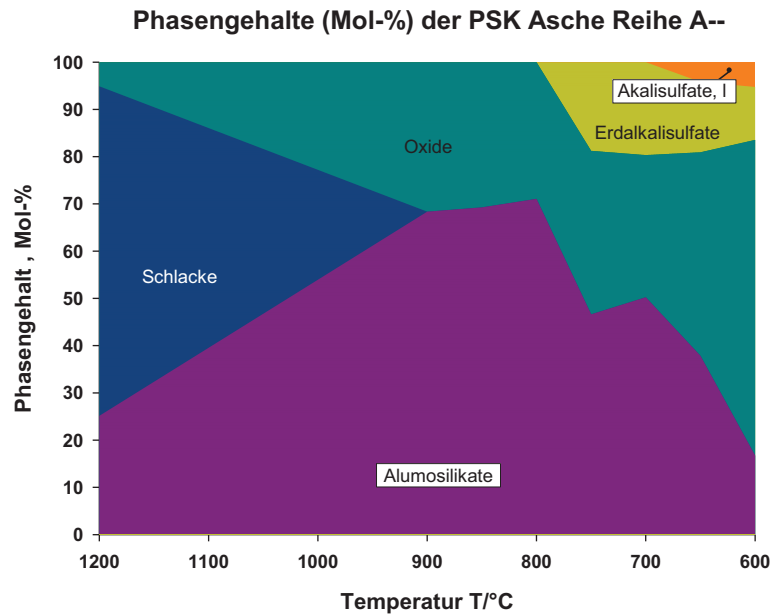


Abbildung 98: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A--

Tabelle 43: Aschephases in Mol-% nach Berechnung PSK A--

T/°C	Alumosilikate	Oxide	Erdalkalisulfate		Alkalisulfate
	fest	flüssig	fest	fest	flüssig
1200	25,12	69,65	5,23		
900	68,35		31,65		
850	69,20		30,80		
800	71,08		28,92		
750	46,67		34,54	18,80	
700	50,22		30,09	19,69	
650	37,87		43,04	14,91	4,19
600	16,70		66,83	11,20	5,27

Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A++

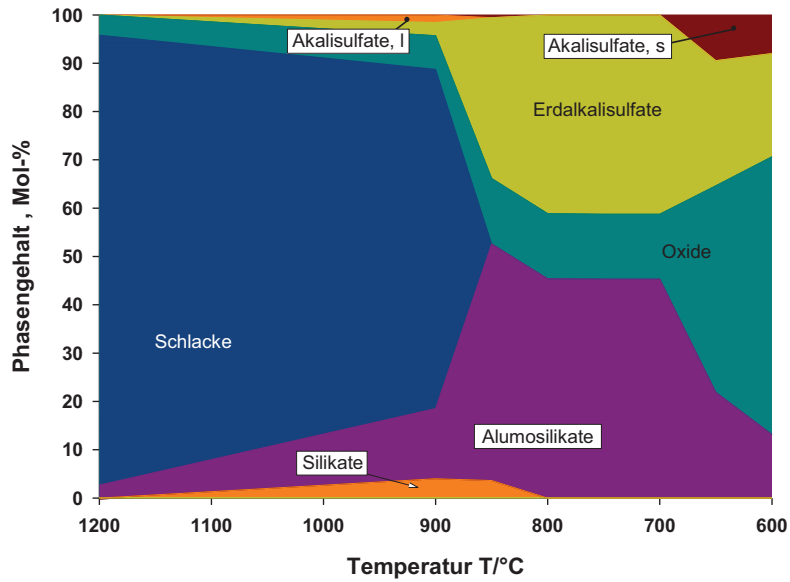


Abbildung 99: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A++

Tabelle 44: Aschephases in Mol-% nach Berechnung Spitzbergen A++

T/°C	Silikate		Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate		Alkalisulfate	
	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig
1200			2,68	93,11	4,21					
900	4,00		14,53	70,19	6,98		2,74		1,56	
850	3,62		48,99		13,54		33,26			0,59
800			45,37		13,48		41,15			
750			45,30		13,44		41,25			
700			45,30		13,44		41,25			
650			21,88		42,74		25,90			9,48
600			13,13		57,51		21,37			7,99

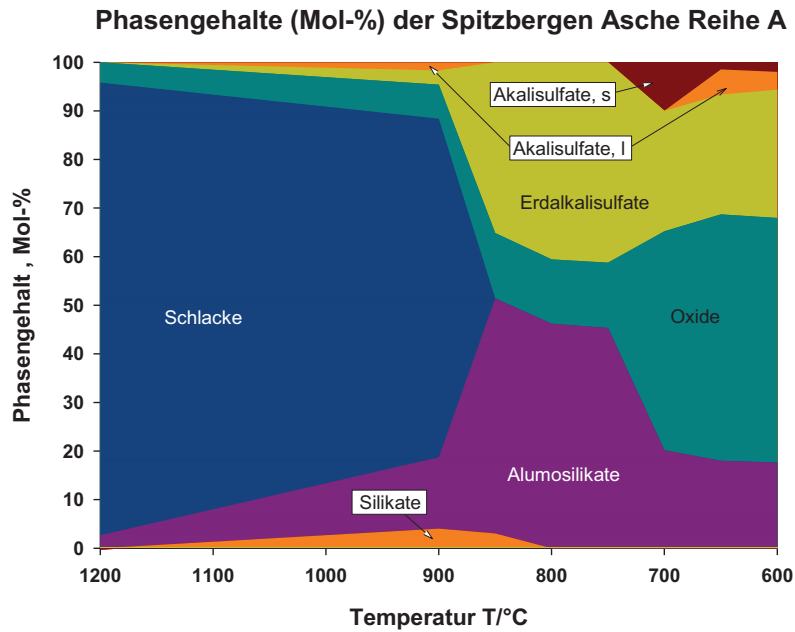


Abbildung 100: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A

Tabelle 45: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A

T/°C	Silikate		Alumosilikate		Oxide		Erdalkalisulfate		Alkalisulfate	
	fest	fest	flüssig	fest	fest	fest	flüssig	fest		
1200		2,68	93,11	4,21						
900	4,01	14,70	69,68	7,00	2,93	1,67				
850	3,04	48,37		13,45	35,14					
800		46,19		13,23	40,59					
750		45,30		13,45	41,25					
700		20,17		45,03	24,82				9,98	
650		17,99		50,70	24,62	5,22	1,47			
600		17,63		50,33	26,41	3,64	2,00			

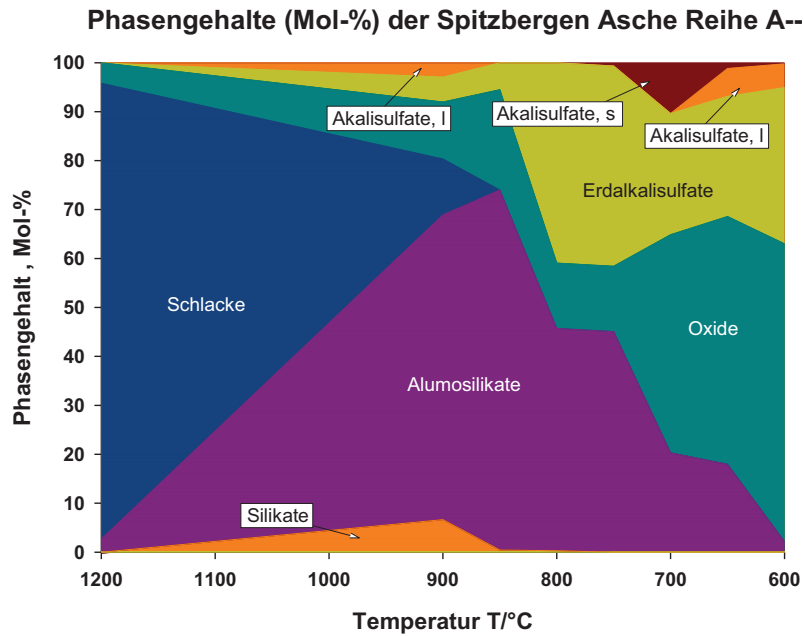


Abbildung 101: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A--

Tabelle 46: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A--

T/°C	Silikate	Alumosilikate	Oxide	Erdalkalisulfate Alkalisulfate Alkalisulfate		
	fest	fest	flüssig	fest	flüssig	fest
1200		2,68	93,11	4,20		
900	6,66	62,26	11,43	11,61	2,93	
850	0,43	73,56		20,50	5,51	
800	0,29	45,42		13,35	40,95	
750		45,06		13,35	40,94	0,65
700		20,30		44,54	24,80	10,36
650		17,96		50,61	24,58	5,69
600		2,13		60,86	31,93	4,86

9 Verzeichnisse

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bevölkerungsentwicklung von 1950 bis 2050.....	3
Abbildung 2: Pro-Kopf-Stromverbrauch einiger europäischer Länder im Zeitraum von 1980 bis 2007	4
Abbildung 3: Energiemix Stromerzeugung in Deutschland 2009 [6]	6
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Kohlekraftwerks [9].....	7
Abbildung 5: Auftragung der derzeitigen und der künftig möglichen Wirkungsgrade verschiedener Kraftwerkstypen gegen die Turbinentemperatur bzw. die Frischdampftemperaturen [10].....	9
Abbildung 6: Effizienzsteigerung verschiedener Kraftwerke seit 1960 durch Anheben der Dampfparameter Temperatur und Druck. Datenquelle BINE Projektinfo 06/2007 [8]	10
Abbildung 7: Reaktionsrate Oxidation zu SO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur [23].....	14
Abbildung 8: Bildung von SO_3 an verschiedenen Katalysatormaterialien [25]	14
Abbildung 9: Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Oxidbildungsreaktionen (aus [45]).....	18
Abbildung 10: Zersetzungsdruöke verschiedener Metall-Metalloxid-Systeme gegen die Temperatur.	19
Abbildung 11: Darstellung des Masseverlaufs nach den verschiedenen Geschwindigkeitsgesetzen aus Tabelle 4 (aus [48]).....	21
Abbildung 12: Schichtbildung nach Wagner´s parabolischem Oxidationsgesetz (aus [45]).	22
Abbildung 13: Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten k_p einiger Metalle gegen die Temperatur (aus [45]).24	
Abbildung 14: Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten k_p von Chrom und Aluminium als Streubänder gegen die Temperatur (aus [45], [50]).	25
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Oxidation einer Legierung (z.B. Nickel plus wenig Chrom) an Luft. [43]....	26
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Oxidation einer Legierung (z.B. Nickel plus viel Chrom) an Luft. [43]	26
Abbildung 17: Auftragung der freien Reaktionsenthalpien und Entropien für die Reaktionen nach Gleichung 18 und Gleichung 19.	28
Abbildung 18: Berechnete mindest Partialdruöke $p(\text{SO}_3)$ zur Bildung der Legierungsmetallsulfate aus den Oxiden.....	29
Abbildung 19: Schematische Darstellung des Mechanismus der Heißgaskorrosion Typ-II [51]	30
Abbildung 20: Auftragung der freien Bildungsenthalpie $\Delta_f G$ der Nickel- und Chromsulfide gegen die Temperatur.	31
Abbildung 21: Modellvorstellung zur elektrochemischen Entzunderung.....	34
Abbildung 22: Stromdichte-Potentialkurven für Eisen-Chrom-Legierungen in 10%iger Schwefelsäure zur Verdeutlichung des Cr-Einflußes auf die Stromdichte-Potentialkurven von CrFe-Legierungen. [82]	35
Abbildung 23: Einfluss der Legierungselemente auf die, hier stark vereinfachte, Stromdichte-Potential-Kurve nichtrostender Stähle in Säuren [83].	36
Abbildung 24: Abheben der Nickelbeschichtung nach Anschleifen der Kanten, aus [84].	37
Abbildung 25: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau für die Auslagerungsversuche.....	44
Abbildung 26: Massefluss Wasser bei Befeuchtung {Trägergas N_2 Volumenfluss: 28 ml/(min Reaktor)}	45
Abbildung 27: Temperaturprofil des Ofens	46
Abbildung 28: Probenplatzierung in Tiegel und Asche.....	47
Abbildung 29: Absolute Massen einer 4 mal entzünderten Auslagerungsrobe und einer Kontrollprobe	49
Abbildung 30: REM-Bild Alloy 263 Anlieferungszustand.....	51
Abbildung 31: REM-Aufnahme einer entzünderten Kontrollprobe (Alloy 263) ohne Auslagerung	51
Abbildung 32: Alloy 263 nach Auslagerung (504 h, 750 °C, synth. BK-Asche, 0,5 Vol-% SO_2 im Rauchgas) keine Entzunderung	52
Abbildung 33: Rasterbild nach Beizen einer Probe Alloy 263, ausgelagert in synth. Braunkohleasche und SO_2 -haltigem Rauchgas.	53
Abbildung 34: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 263, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas 0,5 Vol-% SO_2	54
Abbildung 35: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 617, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas 0,5 Vol-% SO_2	55
Abbildung 36: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 740, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO_2	55
Abbildung 37: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten 504 h, synth. BK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO_2	56

9 VERZEICHNISSE

Abbildung 38: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 263, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO ₂	57
Abbildung 39: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 617, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO ₂	58
Abbildung 40: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten bis 504 h. Alloy 740, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO ₂	58
Abbildung 41: Masseverlustkurven nach elektrochemischem Entzundern. Auslagerungszeiten 504 h, synth. SK-Asche, synth. Rauchgas +0,5 Vol-% SO ₂	59
Abbildung 42: Masseverluste Langzeitauslagerung Werkstoff Alloy 740 in synth. Aschen, Rauchgas mit 0,5 Vol-% SO ₂ , Prüfzeiten bis 2016 h.	59
Abbildung 43: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 263 nach 504 h bei 750 °C unter BK-Asche mit SO ₂ im Rauchgas.....	62
Abbildung 44: Alloy 263 nach 504 h bei 750 °C unter BK-Asche mit SO ₂ im Rauchgas, Bereich ohne Aschehaftungen	63
Abbildung 45: Rückstreubild und Elementmapping Alloy 740 nach 504 h bei 750 °C unter BK-Asche mit SO ₂ im Rauchgas	64
Abbildung 46: Alloy 617 unter BK-Asche nach 504 h bei 750 °C	65
Abbildung 47: Alloy 263 nach 504 h in SK-Asche, 750 °C, 0,5 Vol-% SO ₂	66
Abbildung 48: Alloy 617 nach 504 h in SK-Asche, 750 °C, 0,5 Vol-% SO ₂	66
Abbildung 49: Alloy 740 nach 504 h in SK-Asche, 750 °C, 0,5 Vol-% SO ₂	67
Abbildung 50: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 1584 h Prüfdauer bei 750°C in synth. BK-Asche und 0,5 Vol-% SO ₂ im Rauchgas.....	68
Abbildung 51: Rasterbild von Alloy 740 nach 1584 h, 750 °C. Medium BK-Asche und 0,5 Vol-% SO ₂ im Rauchgas	69
Abbildung 52: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 2016 h Prüfdauer, 750 °C in synth. BK-Asche und 0,5 Vol-% SO ₂ im Rauchgas	71
Abbildung 53: Rasterbild von Alloy 740 nach 2016 h, 750 °C. Medium BK-Asche und 0,5 Vol-% SO ₂ im Rauchgas	72
Abbildung 54: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 1584 h Prüfdauer in synth. SK-Asche und 0,5 Vol-% SO ₂ im Rauchgas	73
Abbildung 55: Rückstreubild und Elementmapping von Alloy 740 nach 2016 h Prüfdauer in synth. SK-Asche und 0,5 Vol-% SO ₂ im Rauchgas	74
Abbildung 56: Maximale Oxidschichtdicken	75
Abbildung 57: Maximale Sulfidierungstiefen	76
Abbildung 58: Maximale erkannte Dicke der Chromverarmungszone	76
Abbildung 59: Mögliche Reaktionsroute zur Bildung des Spinells.	77
Abbildung 60: Phasendiagramm zur Spinellbildung innerhalb der anhaftenden Asche	78
Abbildung 61: Mit FactSage berechnete Partialdrücke der Summe (SO ₂ + SO ₃) im Temperaturintervall von 600 °C bis 850 °C. Zusätzlich ist die notwendige SO ₂ -Partialdruck zur Bildung von NiSO ₄ angegeben.	80
Abbildung 62: Auftragung der Materialverluste der Versuche in Modellaschen bei differierender Schwefeldioxidaktivität im Rauchgas.....	81
Abbildung 63: Masseänderungen der Legierungen Alloy 263 (a), Alloy 617 (b) und Alloy 740 (c) nach Oxidation in Ar-50%H ₂ O [86].....	84
Abbildung 64: (korrigierte) Massezunahme nach Auslagerung bei 750 °C in Ar-50%H ₂ O bzw. Rauchgas mit 0,5 Vol-% SO ₂ und den Belägen synth. BK-Aschen, synth. SK-Asche.....	85
Abbildung 65: Auftragung der parabolischen Oxidationskonstanten k _p von Chrom und Aluminium als Streubänder gegen die Temperatur (aus [45], [50]). Eingetragen sind die k _p -Werte des Chromoxid bildenden Alloy 740 aus den Versuchsreihen BK-Asche und SK-Asche, Rauchgas 0,5 Vol-% SO ₂ , 750 °C, sowie vergleichend Alloy 740 in Ar-50%H ₂ O [86].....	86
Abbildung 66: Modellbild der Simulationsrechnungen mit SimuSage.....	89
Abbildung 67: Simulationsergebnisse der Reihe A++, ohne Ascheentnahmen	91
Abbildung 68: Simulationsergebnisse der Reihe A, 50% Ascheentnahmen je Temperaturzone.....	92
Abbildung 69: Simulationsergebnisse der Reihe A--, 75% Ascheentnahmen je Temperaturzone	92
Abbildung 70: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A.....	94
Abbildung 71: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A	95
Abbildung 72: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A	96
Abbildung 73: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A.....	97
Abbildung 74: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A	98
Abbildung 75: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A	99
Abbildung 76: Rasterbild Alloy 263 Anlieferungszustand der Rohraußenfläche.....	114
Abbildung 77: Anlieferungszustand der Rohraußenfläche Alloy 617	114

Abbildung 78: Anlieferungszustand der Rohraußenfläche Alloy 740.....	115
Abbildung 79: REM-Bild und EDX-Analyse Alloy 263 nach Korrosionsversuch und elektrochemischer Entzunderung.....	116
Abbildung 80: REM-Bild und EDX-Analyse Alloy 617 nach Korrosionsversuch und elektrochemischer Entzunderung.....	117
Abbildung 81: REM-Bild und EDX-Analyse Alloy 740 nach Korrosionsversuch und elektrochemischer Entzunderung.....	118
Abbildung 82: laminarer Schichtaufbau Alloy 617 unter BK-Asche nach 504 h bei 750 °C	119
Abbildung 83: Alloy 617 unter BK-Asche nach 504 h bei 750 °C	121
Abbildung 84: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A++.....	122
Abbildung 85: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A	123
Abbildung 86: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A--	124
Abbildung 87: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A++	125
Abbildung 88: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A.....	126
Abbildung 89: Phasengehalte (Mol-%) der Lausitz Asche Reihe A--.....	127
Abbildung 90: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A++	128
Abbildung 91: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A	129
Abbildung 92: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A--	130
Abbildung 93: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A++	131
Abbildung 94: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A.....	132
Abbildung 95: Phasengehalte (Mol-%) der KleinKopje Asche Reihe A--	133
Abbildung 96: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A++	134
Abbildung 97: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A	135
Abbildung 98: Phasengehalte (Mol-%) der PSK Asche Reihe A--	136
Abbildung 99: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A++	137
Abbildung 100: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A	138
Abbildung 101: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A--.....	139

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Regionale Verfügbarkeit der fossilen Primärenergieträger Öl, Erdgas und Kohle unterteilt in Ressourcen (Rsrc.) und Reserven (Rsrv.). Zur besseren energetischen Vergleichbarkeit sind die Tabellenwerte in Gt SKE angegeben. [5].....	5
Tabelle 2: Schmelzpunkte der Alkali- und Erdalkalisulfate (Na, K, Mg und Ca)	12
Tabelle 3: Mit FactSage® berechnete Wertetabelle der Reaktion $2Cr + 1,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3$ bei 1000 °C, Datensatz: FACT ..	19
Tabelle 4: Wichtige Geschwindigkeitsgesetze für die Schichtbildungskinetik (aus [48])	20
Tabelle 5: Schmelzpunkte der Eutektika mit Na_2SO_4	29
Tabelle 6: Energiegewinn für die Bildung von 1 mol Cr_2S_3 aus verschiedenen Nickelsulfiden bei 750 °C	30
Tabelle 7: Zusammensetzung (Masse-%) der Werkstoffe Alloy 263, 617 and 740 (* Werte in ppm)	39
Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der 450 °C-Laboraschen zweier Hambachbraunkohlen in Masse-% der Oxide	40
Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der 450 °C-Laboraschen von fünf deutschen Steinkohlen in Masse-% der Oxide	41
Tabelle 10: Zusammensetzung der synthetischen Aschen	41
Tabelle 11: Synthetisches Rauchgas (Zusammensetzung).....	42
Tabelle 12: Synthetisches Rauchgas (Mischung)	42
Tabelle 13: Zusammensetzung der Modellaschen.....	42
Tabelle 14: Zusammensetzung der Rauchgase bei Versuchen unter Modellasche	43
Tabelle 15: Reglereinstellungen bei gemessener Temperatur in der Ofenmitte	46
Tabelle 16: flächenbezogene Masseverluste und Wandstärkenverlust nicht korrodierter Kontrollproben	50
Tabelle 17: Masseverluste Alloy 617 zu Abbildung 62	81
Tabelle 18: Massezunahme (* : korrigiert und umgerechnet) ohne Belag bzw. mit Kaolin (inert)	82
Tabelle 19: Parameter der Simulationsrechnungen.....	89
Tabelle 20: Kohlen des Coorettec-Projekt	90
Tabelle 21: Zusätzliche Kohlen	90
Tabelle 22: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A	94
Tabelle 23: Aschephase in Mol-% nach Berechnung Lausitz A	95
Tabelle 24: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A	96
Tabelle 25: Aschephase in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A	97

9 VERZEICHNISSE

Tabelle 26: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung PSK A.....	98
Tabelle 27: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A.....	99
Tabelle 28: vereinfachtes Schema zur Bewertung der Korrosivität der verschiedenen Kohlen anhand der Rauchgas- und Aschezusammensetzung	101
Tabelle 29: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A++	122
Tabelle 30: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A	123
Tabelle 31: Phasengehalte (Mol-%) der Hambach Asche Reihe A--	124
Tabelle 32: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung Lausitz A++	125
Tabelle 33: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung Lausitz A	126
Tabelle 34: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung Lausitz A--	127
Tabelle 35: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A++	128
Tabelle 36: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A	129
Tabelle 37: Phasengehalte (Mol-%) der HKN-S+ Asche Reihe A--	130
Tabelle 38: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A++	131
Tabelle 39: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A	132
Tabelle 40: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung KleinKopje A--	133
Tabelle 41: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung PSK A++	134
Tabelle 42: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung PSK A.....	135
Tabelle 43: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung PSK A--	136
Tabelle 44: Aschephasen in Mol-% nach Berechnung Spitzbergen A++	137
Tabelle 45: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A	138
Tabelle 46: Phasengehalte (Mol-%) der Spitzbergen Asche Reihe A--	139

9.3 Abkürzungsverzeichnis

a	Aktivität eines Reaktanden	
bbl	Barrel	1 bbl = 158,9873 Liter
BFE	schweizerisches Bundesamt für Energie	
BK	Braunkohle	
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie	
BoA	Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik	
D	Diffusionskoeffizient	
E _{PET}	chemischer Energieinhalt eines Brennstoffs (Primärenergieträger)	J, J/mol
g	Aggregatzustand gasförmig	
Gew.-%	Massengehalt in Prozent	
h	Stunde	
HKN-S+	Hambachkohle schwefelreich	
i	Stromdichte	A/dm ² , mA/cm ² , ...
i _{anod.}	Anodische (positive) Stromdichte	
IEA	Internationale Energie Agentur	
i _{kathod.}	Kathodische (negative) Stromdichte	
J	Materiefluss	
k _{eq}	Gleichgewichtskonstante	
l	Aggregatzustand flüssig - liquid	
m/t	Massefluss	
Ø _{außen}	Außendurchmesser	
p(X)	Partialdruck von X	bar
p ⁰ (H ₂ O)	Dampfdruck von Wasser	
PET	Primärenergieträger	
PEV	Primärenergieverbrauch	

PKSV	Pro-Kopf-Stromverbrauch	
PSK	Polnische Steinkohle	
Q_{zu}	zugeführte Wärme	J, J/mol
R	allgemeine Gaskonstante	8,314 J/(K mol)
REM	Rasterelektronenmikroskop	
s	Aggregatzustand fest - solid	
Schmp.	Schmelzpunkt	°C
SHE	Standardwasserstoffelektrode	V
SK	Steinkohle	
SKE	Steinkohleeinheiten	
SOx	Schwefloxid (SO ₂ und/oder SO ₃)	
synth.	synthetisch	
T	Temperatur	K (absolut) bzw. °C
VDE	Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik	
Vol-%	Volumengehalt in Prozent	
W_{el}	elektrische Arbeit	J
W_{max}	maximale Nutzarbeit	J, J/mol
η	Wirkungsgrad	
ΔG	freie Enthalpie	J/mol
ΔH	Enthalpie	J/mol
$\Delta m/A$	Massenänderung pro Flächeneinheit	
$\Delta_r G_T$	freien Reaktionsenthalpie bei Temperatur T	J/mol
ΔS	Entropie	J / (K mol)
η_{th}	thermischer Wirkungsgrad	

Danksagung

Das Erstellen dieser Dissertation wäre ohne die vielfältige Unterstützung, die mir Freunde, Kollegen und meine Eltern entgegen gebracht haben, nicht möglich gewesen. Bei meiner Lebensgefährtin Kerstin muss ich mich für Ihr außerordentliches Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit und für sachdienliche Hinweise bei der Fahndung nach Reaktionsmechanismen bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser bin ich zu Dank verpflichtet, dass er sich bereit erklärt hat die Betreuung dieser Arbeit zu übernehmen. Herrn Privatdozent Dr. M. Müller danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die ständige Diskussionsbereitschaft. Für die wohlwollende Begutachtung bin ich Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser und PD Dr. M. Müller äußerst dankbar.

Allen Kollegen der Arbeitsgruppe, die zu der hervorragenden Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr.-Ing. Michael Stemmler für die Erstellung des Simulationsprogramms.

„Meinem“ Bachelor-Student Andre Horstenkamp, der mir durch die Optimierung des Beizprozesses sehr viel Arbeit erspart hat. Dir, Andre „viel Erfolg für Deine Masterarbeit und die anschließende Dissertation“.

Herrn Günther Pütz für die Hilfe beim Aufbau und das Möglichmachen meiner Experimente. Der Elektronikwerkstatt, stellvertretend Herr Zillikens, für die Diskussionen über meinen Versuchstand und schnellen Reparaturen, falls doch ein Fehler auftrat.

Der Glaswerkstatt, hier stellvertretend Herr D'Orsaneo für die Glasapparaturen, die immer wunderbar funktionierten, trotz meiner „Konstruktions-Zeichnungen“.

Der gesamten Metallographie, speziell Herrn Gutzeit, Herrn Bartsch und auch Herrn Dr. Wessel für die Unterstützung bei der Anfertigung der für meine Arbeit zwingend benötigten REM-Aufnahmen.

Den „Lektoren“ Klaus, Robert, Jana und Christian.

Und schließlich.

Dem Betreuer meiner Diplomarbeit und ehemaligen Chef Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow danke ich dafür, dass er mir die Kenntnisse in Thermodynamik und Elektrochemie so vermittelt hat, dass diese Dissertation überhaupt möglich wurde.

Diese Arbeit wurde mit Fördermitteln (FKZ: 0327744E) des „*Verbundvorhaben: Korrosion und Verschlackung in Hochtemperaturkraftwerken mit neuen Werkstoffen; Teilprojekt: Grundlegende Untersuchungen zur Belagsbildung und Korrosion von neuen Werkstoffen im 700 °C-Dampfkraftwerk*“ angefertigt.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal**
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massensbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettlner (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3

60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0

61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7

62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4

63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4

64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1

65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9

66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6

67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3

68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 5:
Strategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

79. **Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations**

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

80. **Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

81. **Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns**

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

82. **Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle**

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

83. **Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle**

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

84. **Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet**

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

85. **Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells**

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

86. **Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack**

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

87. **Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR**

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten
ISBN: 978-3-89336-674-3

89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten
ISBN: 978-3-89336-676-7

90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten
ISBN: 978-3-89336-678-1

91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-680-4

92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages
ISBN: 978-3-89336-681-1

93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**
by L. Meng (2011), II, 119 pages
ISBN: 978-3-89336-687-3

94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepois, T. Beck and B. Kuhn
(2010), 1327 pages
ISBN: 978-3-89336-685-9

95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages
ISBN: 978-3-89336-689-7

96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten
ISBN: 978-3-89336-690-3

97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages
ISBN: 978-3-89336-691-0

98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-692-7

99. **Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells**
by S. Schicho (2011), XII, 190 pages
ISBN: 978-3-89336-693-4

100. **Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells**
by F. Han (2011), iv, 131 pages
ISBN: 978-3-89336-694-1

101. **Impact of different vertical transport representations on simulating processes in the tropical tropopause layer (TTL)**
by F. Plöger (2011), vi, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-695-8

102. **Untersuchung optischer Nanostrukturen für die Photovoltaik mit Nahfeldmikroskopie**
von T. Beckers (2011), xiii, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-696-5

103. **Impact of contamination on hydrogenated amorphous silicon thin films & solar cells**
by J. Würdenweber (2011), XIV, 138 pages
ISBN: 978-3-89336-697-2

104. **Water and Organic Nitrate Detection in an AMS: Laboratory Characterization and Application to Ambient Measurements**
by A. Mensah (2011), XI, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-698-9

105. **Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**
von E. Wanko (2011), xi, 134 Seiten
ISBN: 978-3-89336-705-4

106. **Tomographic reconstruction of atmospheric volumes from infrared limb-imager measurements**
by J. Ungermann (2011), xiv, 153 pages
ISBN: 978-3-89336-708-5

107. **Synthese und Identifizierung von substituierten Mg-Al-Cl Doppelhydroxidverbindungen mit Schwerpunkt IR-Spektroskopie**
von B. Hansen (2011), XII, 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-709-2

108. **Analysis of spatial soil moisture dynamics using wireless sensor networks**
by U. Rosenbaum (2011), xxii, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-710-8
109. **Optimierung von APS-ZrO₂-Wärmedämmschichten durch Variation der Kriechfestigkeit und der Grenzflächenrauigkeit**
von M. E. Schweda (2011), 168 Seiten
ISBN: 978-3-89336-711-5
110. **Sorption of a branched nonylphenol isomer and perfluorooctanoic acid on geosorbents and carbon nanotubes**
by C. Li (2011), X, 102 pages
ISBN: 978-3-89336-716-0
111. **Electron Transport in the Plasma Edge with Rotating Resonant Magnetic Perturbations at the TEXTOR Tokamak**
by H. Stoschus (2011), iv, 113 pages
ISBN: 978-3-89336-718-4
112. **Diffusion and Flow Investigations in Natural Porous Media by Nuclear Magnetic Resonance**
by N. Spindler (2011), viii, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-719-1
113. **Entwicklung und Erprobung des Hygrometer for Atmospheric Investigations**
von T. Klostermann (2011), IV, 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-723-8
114. **Application of functional gene arrays for monitoring influences of plant/seasons on bacterial functions and community structures in constructed wetlands (Bitterfeld, Germany)**
by J. Ning (2011), xiv, 157 pages
ISBN: 978-3-89336-724-5
115. **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**
von A. Schröder (2011), VII, 228 Seiten
ISBN: 978-3-89336-727-6
116. **CITYZEN Climate Impact Studies**
ed. by M. Schultz (2011), 45 pages
ISBN: 978-3-89336-729-0
117. **Software Tools zum interoperablen Austausch und zur Visualisierung von Geodatenätzen über das Internet**
von M. Schultz, M. Decker, S. Lührs (2011), iv, 156 Seiten
ISBN: 978-3-89336-730-6

118. **Optimierung eines Leichtbaudesigns für ein SOFC-Brennstoffzellenstack**
von T. Nguyen-Xuan (2011), III, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-732-0

119. **Institute of Energy and Climate Research IEK-6:
Nuclear Waste Management & Reactor Safety Report 2009/2010
Material Science for Nuclear Waste Management**
ed. by M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach (2011), 242 pages
ISBN: 978-3-89336-735-1

120. **Fate of the Antibiotic Sulfadiazine in Yangtze River Sediments: Transformation, Sorption and Transport**
by N. Meng (2011), XII, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-736-8

121. **Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtemperaturanwendungen**
von T. Markus (2011), II, 131 Seiten
ISBN: 978-3-89336-728-3

122. **Ein neues LIF-Instrument für flugzeug- und bodengebundene Messungen von OH- und HO₂-Radikalen in der Troposphäre**
von S. Broch (2011), IV, 160 Seiten
ISBN: 978-3-89336-742-9

123. **Processes in the Yangtze River System - Experiences and Perspectives**
Workshop-Proceedings
ed. by S. Küpper, G. Subklew, R.-D. Wilken (2011), 83 pages
ISBN: 978-3-89336-744-3

124. **Thermo-Mechanical Properties of Mixed Ion-Electron Conducting Membrane Materials**
by B. Huang (2011), 130 pages
ISBN: 978-3-89336-746-7

125. **Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO:Al for Thin-Film Silicon Solar Cells**
by J. I. Owen (2011), xv, 192 pages
ISBN: 978-3-89336-749-8

126. **Entwicklung geträgerter Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} Sauerstoff-Permeationsmembranen**
von F. Schulze-Küppers (2011), ii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-752-8

127. **Development of the 2-Component-Injection Moulding for Metal Powders**
by A. P. Cysne Barbosa (2011), XIV, 150 pages
ISBN: 978-3-89336-753-5

128. **Performance of Tungsten-Based Materials and Components under ITER and DEMO Relevant Steady-State Thermal Loads**
by G. H. Ritz (2011), X, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-755-9
129. **Experimentelle Bestimmung und numerische Simulation von Viskositäten in Schlackesystemen unter Vergasungsbedingungen**
von T. Nentwig (2011), 156 Seiten
ISBN: 978-3-89336-756-6
130. **Development of Thin Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Supports**
by Y. Xing (2012), iv, 117 pages
ISBN: 978-3-89336-765-8
131. **Release of Inorganic Trace Elements from High-Temperature Gasification of Coal**
by M. Bläsing (2012), XVIII, 145 pages
ISBN: 978-3-89336-772-6
132. **Rauchgasseitige Korrosion von Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke**
von F. Lüttschwager (2012), 145 Seiten
ISBN: 978-3-89336-773-3

