

Dipl.-Ing. Daniela Hünert

**Korrosionsprozesse und Aufkohlung  
von ferritisch-martensitischen Stählen  
in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Atmosphären**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Korrosionsprozesse und Aufkohlung  
von ferritisch-martensitischen Stählen  
in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Atmosphären**

2010

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)

Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2010 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9813550-4-8

# **Korrosionsprozesse und Aufkohlung von ferritisch-martensitischen Stählen in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Atmosphären**

Der Fakultät für Werkstoffwissenschaft  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
eingereichte

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Daniela Hünert

geboren am 16.12. 1977 in Freiberg

Promotionsausschuss: 1. Biermann, Horst; Prof. Dr.-Ing. habil.  
2. Krüger, Lutz; Prof. Dr.-Ing.  
3. Rafaja, David; Prof. Dr. rer. nat. habil.  
4. Seifert, Hans Jürgen; Prof. Dr. rer. nat. habil.  
5. Kranzmann, Axel; Dr. rer. nat.

Tag der Verteidigung: 12.04.2010



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>LITERATURÜBERBLICK</b>	<b>3</b>
2.1	WACHSTUMSGESETZE	3
2.1.1	Lineare Wachstumsgesetze	3
2.1.2	Parabolische Wachstumsgesetze	4
2.2	KORROSION IN VERSCHIEDENEN ATMOSPHEREN	5
2.2.1	Korrosion in O <sub>2</sub>	5
2.2.2	Korrosion in H <sub>2</sub> O	8
2.2.3	Korrosionsmechanismen	10
2.2.4	Korrosion in CO <sub>2</sub>	14
2.2.5	Korrosion in H <sub>2</sub> O und CO <sub>2</sub>	18
2.3	KORROSION UNTER DUALEN ATMOSPHERENBEDINGUNGEN	19
2.4	TRANSPORT IN OXIDSCHICHTEN	19
2.4.1	Diffusion und Diffusionskoeffizienten im Volumen – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> und FeO	19
2.4.2	Diffusion und Diffusionskoeffizienten im Volumen - FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20
2.4.3	Diffusion und Diffusionskoeffizienten im Volumen und in Korngrenzen	21
2.4.4	Druckabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten	21
2.4.5	Gastransport über multiple Diffusionswege	22
2.4.6	Mischungstheorie	23
2.5	TRANSPORT UNTER DUALEN ATMOSPHERENBEDINGUNGEN	24
2.5.1	Diffusion von Wasserstoff in Eisen	25
2.5.2	Diffusion von Kohlenstoff in Eisen	25
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG</b>	<b>27</b>
3.1	VERSUCHSPARAMETER	27
3.2	WERKSTOFFE	28
3.2.1	Probenmaterial und Dimensionierung der Proben	28
3.2.2	Werkstoffe und Ausgangsgefüge	29
3.3	TECHNISCHE KORROSIONSANLAGEN	33
3.3.1	Reaktor Oxisim	33
3.3.2	Hochdruckkorrosionsanlage Droxisim	35
3.3.3	Versuchsbedingungen in den Rohren	38
3.3.3.1	Dichte der H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -Gemische	39
3.3.3.2	Strömungsverhältnisse in den Versuchsrohren	41
3.3.3.3	Strömungsart	43
3.3.3.4	Druckverlust	47
3.3.3.5	Temperaturverteilung	48
3.3.4	Zusammenfassung und Vergleich der Versuchsbedingungen	50
3.4	PRÄPARATION UND ANALYSEMETHODEN	51
3.4.1	Rauheit der Proben	51
3.4.2	Probenahme und -präparation	51
3.4.3	Analysemethoden	52
<b>4</b>	<b>BEOBACHTUNGEN UND ERGEBNISSE</b>	<b>57</b>
4.1	SCHICHTAUFBAU	57
4.1.1	Äußere Korrosionszone	65
4.1.2	Innere und interne Korrosionszone	66
4.1.3	Phasenanteile in den Oxidschichten	68
4.1.4	Effektiver Anteil FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	72
4.1.5	Kohlendioxid- und wasserdampfinduzierte Phasenbildung an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial	73
4.1.6	Elementverteilungen in den Oxidschichten und an der Grenzfläche Oxid-Metall	80
4.1.6.1	Cr-Verteilung	80
4.2	BEEINFLUSSUNG DES OXIDSCHICHTWACHSTUMS	86
4.2.1	Einfluss der Temperatur	88
4.2.2	Einfluss des Drucks	91
4.2.3	Einfluss der Zeit	94
4.2.4	Unsicherheitsbudget	95
4.2.5	Wirkung von Druck und Temperatur während der Korrosion in H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>	99

4.3	AUFKOHLUNG DES GRUNDMATERIALS .....	101
4.3.1	<i>Einfluss von Temperatur, Druck und Zeit</i> .....	101
4.3.2	<i>Wirkung von Temperatur und Druck auf die Aufkohlung des Grundmaterials</i> .....	104
4.4	ABDAMPFEN VON LEGIERUNGSELEMENTEN .....	106
4.5	GEFÜGEVERÄNDERUNGEN DES GRUNDMATERIALS .....	107
4.6	KORROSION UNTER DUALEN BEDINGUNGEN.....	109
4.6.1	<i>Aufbau der Oxidschichten</i> .....	109
4.6.2	<i>Beeinflussung des Oxidschichtwachstums</i> .....	112
4.6.2.1	Einfluss der Temperatur .....	112
4.6.2.2	Einfluss des Drucks und der Wandstärke .....	114
4.6.3	<i>Wirkung von Druck und Temperatur während der Korrosion unter dualen Atmosphärenbedingungen auf der Luftseite</i> .....	116
4.6.4	<i>Phasenanteile in den Oxidschichten</i> .....	118
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE</b> .....	<b>120</b>
5.1	VERGLEICH DER KORROSIONSRATEN .....	120
<b>6</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>122</b>
6.1	BEEINFLUSSUNG DES OXIDSCHICHTWACHSTUMS .....	122
6.2	BEEINFLUSSUNG DER AUFKOHLUNG.....	124
6.3	SYSTEMATISIERUNG DER EINFLÜSSE TEMPERATUR, DRUCK UND CHROMGEHALT DER LEGIERUNGEN .....	125
6.4	MODELLBILDUNG .....	127
6.5	RANDBEDINGUNGEN.....	130
6.5.1	<i>Zusammensetzung des korrosiven Gases</i> .....	130
6.5.2	<i>Zusammensetzung des korrosiven Gases in Kontakt mit der Stahloberfläche</i> .....	133
6.5.3	<i>Diffusion im Gas</i> .....	136
6.5.4	<i>Stoßrate der Moleküle mit der Oxidoberfläche</i> .....	138
6.5.5	<i>Reaktionen an der Grenzfläche Gas-Oxid und Gas-Grundmaterial</i> .....	139
6.6	MODELL 1: DIFFUSIONSKONTROLLIERTES OXIDSCHICHTWACHSTUM.....	145
6.6.1	<i>Parabolische Wachstumsraten</i> .....	145
6.6.2	<i>Diffusionskoeffizienten in Magnetit und Wüstit</i> .....	147
6.6.3	<i>Diffusionskoeffizienten in Gemischen aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> .....	148
6.6.4	<i>Berechnung von parabolische Wachstumskonstanten</i> .....	149
6.6.4.1	Niedrig legierte Stähle.....	149
6.6.4.2	9-12 % Cr-Stähle.....	152
6.7	MODELL 2: GASDIFFUSION IN POREN UND KANÄLEN .....	155
6.8	ZUSAMMENFASSUNG UND VERGLEICH DER MODELLE .....	156
6.9	KORROSION UNTER DUALEN BEDINGUNGEN.....	158
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>161</b>
	LITERATUR .....	163
	ANHANG A.....	171
	ANHANG B.....	173
	ANHANG C:.....	174
	ANHANG D:.....	175
	ANHANG E:.....	177
	ANHANG F:.....	178
	ANHANG G:.....	179
	ANHANG H:.....	179
	ANHANG I:.....	181

# 1 Einleitung

Ca. ein Viertel des in Deutschland emittierten  $\text{CO}_2$  stammt aus fossil befeuerten Dampfkraftwerken, dessen Anteil es durch die Weiterentwicklung von  $\text{CO}_2$ -Abtrennungstechnologien mit anschließender Speicherung in geologischen Formationen und durch die Gestaltung neuer  $\text{CO}_2$ -armer Kraftwerksprozesse zu reduzieren gilt. Die hierzu in Deutschland laufenden Programme werden unter anderem innerhalb des COORETEC-Programms ( $\text{CO}_2$ -Reduktions-Technologie-Programm) koordiniert [COR-04].

Allen  $\text{CO}_2$ -Reduktionstechnologien ist gemein, dass die Erzeugung von speicherfähigem  $\text{CO}_2$  (Luftzerlegung zur Produktion von reinem Sauerstoff, der Separationsprozess von  $\text{CO}_2$  aus dem Rauchgas und das Komprimieren des  $\text{CO}_2$ ) energieaufwändig ist. Um eine  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus den Rauchgasen und dessen Kompression wirtschaftlich zu machen, wird für kohlebefeuerte Kraftwerke eine Erhöhung des Wirkungsgrades der thermisch-elektrischen Energiewandlung angestrebt [KRA-06]. Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis der gewonnenen elektrischen Leistung zur Wärme, die aus der Verbrennung eines Brennstoffes entsteht [DUB-90]. Er lässt sich für Dampfkraftwerke unter anderem erhöhen durch die Anhebung der Dampfparameter (Druck und Temperatur). Derzeit liegen die Dampfparameter im Bereich von  $600^\circ\text{C}$  und 250 bar Druck [VIS-00][VIS-06] und sollen auf  $720^\circ\text{C}$  Dampf Temperatur und 350 bar Druck angehoben werden [COR-99].

Eine Erhöhung des Wirkungsgrades des Grundkraftwerks ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung von 50 % oder mehr wird angestrebt, um eine  $\text{CO}_2$ -Speicherung technisch und wirtschaftlich möglich machen [COR-04]. Ein Ziel sind Dampfkraftwerke mit Oxyfuel-Verbrennung, bei denen die Abtrennung von  $\text{CO}_2$  nach dem Verbrennungsprozess stattfindet (post-combustion) [VAT-08]. Die Kohle wird mit reinem Sauerstoff an Stelle von Luft zu einem kohlendioxidangereicherten Rauchgas umgesetzt, aus denen sich nach der Kondensation des Wassers, der Entschwefelung und der Entstickung je nach Stickstoffanteil des Brennstoffs ein kohlendioxidreiches Gas generieren lässt. Je nach Kohle und Vorbehandlung der Kohlen variiert der  $\text{CO}_2$ -Gehalt am Verbrennungsraumausgang (Boiler) zwischen 50 und 70 Vol %.

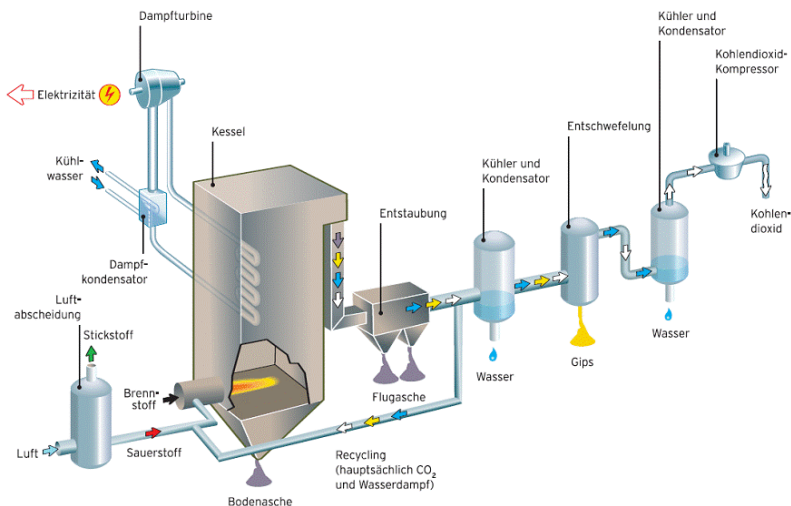


Abbildung 1-1: Schema des Oxyfuel-Kraftwerks in Cottbus [VAT-08].

Der Wasseranteil beträgt 16-25 Vol % und der überschüssige Sauerstoff ändert sich im Bereich von 2,5 und 4,5 Vol % [KAB-08-1][KAB-08-2][BOI-09][CAU-09][STR-09]. Das gleiche Verbrennungsgas entsteht während der druckgeladenen Wirbelschichtfeuerung mit reinem Sauerstoff [HON-09]. Für die Korrosionsuntersuchungen in dieser Arbeit wurde eine Gaszusammensetzung von 70 mol % Kohlendioxid und 30 mol % Wasserdampf genutzt.

Ein Schaubild der von Vattenfall im September 2008 in Betrieb genommenen Oxyfuel-Pilotanlage ist in Abbildung 1-1 zu sehen. Wichtige Komponenten sind der gesamte Dampfkreislauf mit Dampfturbine, die Luftzerlegungsanlage zur Erzeugung von reinem Sauerstoff und der Kessel, in dem die eigentliche Verbrennung stattfindet, sowie die Entstaubung und Entschwefelung [VAT-08].

Eine weitere effiziente Technologie mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung stellt der IGCC-Prozess (Integrated Gasification Combustion Cycle) dar. Er gehört zu den pre-combustion-Technologien, bei denen die Abscheidung des CO<sub>2</sub> vor der Verbrennung stattfindet. An dieser Stelle sei auf die umfangreiche Literatur hingewiesen, in der IGCC-Prozesstechnik thematisiert wird.

Die Entwicklung und die Eigenschaften der Werkstoffe spielen bei Erhöhung der Wirkungsgrade in Oxyfuel-Kraftwerken eine bedeutende Rolle, da sie erhöhten Dampfparametern und veränderten Rauchgaszusammensetzungen widerstehen müssen.

Heute werden die Dampferzeugerrohre und Dampf führende Rohrleitungen in konventionellen Kohle befeuerten Dampfkraftwerken aus kriechfesten und korrosionsbeständigen Materialien gefertigt, die unter Kraftwerksbedingungen eine Lebensdauer von 100 000 h erreichen sollen [HAH-04][VIS-00][VIS-06][FUJ-92][ENN-07-2]. In Abhängigkeit von der Belastung werden für die verschiedenen Komponenten im Kraftwerk unterschiedliche Werkstoffe eingesetzt, welche optimiert für die anliegenden Bedingungen sind. Der Kessel (Verbrennungsraum) besteht aus einem Rohrsystem, die Membranwände genannt werden. Diese werden in mit Luft befeuerten Kraftwerken aus niedrig legierten Stählen wie z.B. *13CrMo44* und *T24* gefertigt. Sie werden maximal Temperaturen bis 525 °C ausgesetzt [ASM-96][VIS-00]. Innerhalb des Verbrennungsraumes sind Überhitzerrohre angeordnet, in denen Wasserdampf überhitzt und unter Druck gesetzt wird. Für Überhitzerrohre werden kriechresistente ferritisch-martensitische Stähle genutzt, welche sich durch eine hohe Festigkeit, hohe Bruchzähigkeit, Schweißbarkeit und im Vergleich zu austenitischen Stählen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten auszeichnen [BEN-02][VIS-00][VIS-06]. Die höchsten Einsatztemperaturen liegen für die ferritisch-martensitischen Stähle in Abhängigkeit ihrer Kriechfestigkeit heute bei maximal 620°C [VIS-00][VIS-06]. Typische Vertreter gehören zur Gruppe der hochwarmfesten Stähle 9-12 % Chrom-Stähle (z.B. *X20CrMoV12-1*, *T91*, *T92*) [BÜR-06].

Die Anhebung der Dampfparameter Druck und Temperatur in Kombination mit der veränderten Rauchgaszusammensetzung im Oxyfuel-Kraftwerk haben einen unbekanntem Einfluss auf die in Kraftwerken typischerweise eingesetzten kriech- und korrosionsresistenten Werkstoffe. In der vorliegenden Arbeit werden entsprechend den beschriebenen Bedingungen Temperaturen zwischen 500 und 650 °C, Drücke von 1, 30 und 80 bar und eine Gaszusammensetzung von 30 mol % H<sub>2</sub>O und 70 mol % CO<sub>2</sub> auf verschiedene Stähle angewendet. Die Einflüsse der genannten Parameter sind Gegenstand dieser Arbeit.



## 2 Literaturüberblick

Legierungen auf Eisenbasis finden unter anderem als hitzebeständige, warmfeste und hochwarmfeste Stähle Anwendung in fossil gefeuerten Kraftwerken [BÜR-06][VIE-00][Vie-06]. Das zeitliche Oxidschichtwachstum kann in Abhängigkeit von Temperatur, Legierungszusammensetzung und Korrosionsbedingung nach unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten erfolgen. Die verschiedenen Oxidationsgesetze sind zum Beispiel im Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik [BÜR-06] und im Metals Handbook [MET-87] zusammengefasst. Die im Zusammenhang mit der Korrosion in CO<sub>2</sub>-CO und H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-Gasmischungen beobachteten linearen und parabolischen Wachstumsgesetze sollen im Folgenden erläutert werden.

### 2.1 Wachstumsgesetze

#### 2.1.1 Lineare Wachstumsgesetze

Ein lineares Oxidschichtwachstum ist dadurch gekennzeichnet, dass die Wachstumsrate konstant mit der Zeit bleibt und sich das Wachstum nicht verlangsamt. Die Oxidschichtdicke  $x$  wird nach der isothermen Korrosionszeit  $t$  mit folgender linearen Gleichung errechnet:

$$x = k_l \cdot t \quad 1$$

$k_l$	lineare Wachstumsrate [cm/s]
$x$	Oxidschichtdicke [cm]
$t$	Zeit [s]

Lineares Oxidschichtwachstum mit der Zeit lässt sich dann beobachten, wenn Dissoziation oder Absorption von korrosiven Stoffen das Wachstum dominieren [PET-64][BÜR-06][KOF-88].

Für die Beschreibung der Korrosion von reinem Eisen und niedrig legierten Stählen in CO<sub>2</sub> wurden entweder lineare oder parabolische Wachstumsgesetze angewendet. [PET-64][TUC-66]. Gemäß Pettit et al. [PET-64] hängt es im Temperaturbereich von 700 bis 1100 °C von der Oxidschichtdicke ab, ob lineares oder parabolisches Wachstum auftritt. Unterhalb von 100 µm Dicke ist die Dissoziation von CO<sub>2</sub> in CO und adsorbiertem Sauerstoff der Wachstum bestimmende Prozess, welches im Auftreten von linearen Wachstumsgesetzen mündet. Oberhalb einer Schichtdicke von 100 µm wurde generell parabolisch wachsende Schichten beobachtet, bei denen die Diffusion über die Oxidschicht das Wachstum kontrolliert. Bei niedrigeren Temperaturen von 500 °C stellte Surman parabolisches Wachstum der Oxidschichten auf reinem Eisen und höher legierten Stählen in CO<sub>2</sub> fest [SUR-73]. Zur Beschreibung des durch Korrosion in CO<sub>2</sub> verursachten linearen Oxidschichtwachstums wurde folgende Gleichung von Petit et al entwickelt [PET-64]:

$$\left( \frac{\Delta \dot{m}}{A} \right) = 16k'P'(1+K) \left[ N'_{CO_2} - N'_{CO_2}(\text{equilib.}) \right] \quad 2$$

$$k_l = \frac{\Delta \dot{m}}{A} \quad \text{lineare Wachstumsrate (g/(cm}^2 \text{ s))}$$

$k'$	Gleichgewichtskonstante der Phasengrenzreaktion ( $[\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})]$ )
$P'$	Summe des $\text{CO}_2$ - und $\text{CO}$ -Partialdruckes [Pa]
$K$	Gleichgewichtskonstante für Eisen, Wüstit und der Gasmischung
$N'_{\text{CO}_2}$	Stoffmengenanteil von $\text{CO}_2$ in der Gasmischung $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$
$N'_{\text{CO}_2}(\text{equilib.})$	Stoffmengenanteil von $\text{CO}_2$ in der Gasmischung $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ in Kontakt mit Eisen und Wüstit

Im Temperaturbereich von 925-1075 °C wurde Gleichung 2 für Oxidschichtdicken zwischen 4 und 18  $\mu\text{m}$  bestätigt. Gleichung 2 zeigt, dass eine Erhöhung des Partialdrucks  $P'$  zu einer Vergrößerung der Korrosionsraten führt [PET-64].

## 2.1.2 Parabolische Wachstumsgesetze

Wenn das Oxidschichtwachstum durch Diffusion mit einem chemischen Potentialgradienten als treibende Kraft bestimmt wird, dann bildet sich ein parabolisches Zeitgesetz für das Oxidschichtwachstum aus. Die Oxidschichtdicke lässt sich unter Kenntnis der parabolischen Wachstumsrate  $k_p$  nach einer isothermen Korrosionszeit  $t$  wie folgt berechnen [DIE-82]:

$$x^2 = 2k_p t \quad 3$$

$x$	Schichtdicke [cm]
$k_p$	parabolische Wachstumsrate [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$t$	Zeit [s]

Die grundlegenden Überlegungen zur Diffusion in dichten, haftenden Oxidschichten mit parabolischer Wachstumscharakteristik stammen von Carl Wagner [MET-87][ATK-85]. In seiner Theorie setzt er voraus, dass das Oxidschichtwachstum an den Grenzflächen Gas-Oxid und Oxid-Grundmaterial stattfindet und dass die Ionen im Volumen diffundieren. Die genaue Herleitung lässt sich im Metals Handbook - Corrosion [MET-87] nachvollziehen. Die parabolische Zunderkonstante für diffusionskontrolliertes Wachstum ist dann kalkulierbar, wenn die Sauerstoffaktivitäten und die Diffusionskoeffizienten zum Beispiel für das Oxid Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bekannt sind [DIE-83]:

$$k_p = \frac{1}{2} \left[ \frac{D_{\text{O}^{2-}}^0}{n_{\text{O}^{2-}}} \cdot \left( a_{\text{O}_2}^{n_{\text{O}^{2-}}} - a'_{\text{O}_2}{}^{n_{\text{O}^{2-}}} \right) + \frac{D_{\text{Me}^{2+}}^0}{n_{\text{Me}^{2+}}} \cdot \left( a_{\text{O}_2}^{n_{\text{Me}^{2+}}} - a'_{\text{O}_2}{}^{n_{\text{Me}^{2+}}} \right) \right] \quad 4$$

$D_{\text{O}^{2-}}^0$	Selbstdiffusionskoeffizient von Sauerstoffionen im Oxid [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$D_{\text{Fe}^{2+}}^0$	Selbstdiffusionskoeffizient von Eisenionen im Oxid [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$a_{\text{O}_2}, a'_{\text{O}_2}$	Sauerstoffaktivität an den Grenzflächen Oxid-Metall und Gas-Oxid
$n_{\text{O}^{2-}}, n_{\text{Fe}^{2+}}$	Exponent der Sauerstoffaktivität

Gleichung 4 kann angewendet werden auf Schichten, die aus einer Oxidphase bestehen. Unterhalb von 570 °C sind die Oxidschichten auf reinem Eisen hauptsächlich aus Magnetit aufgebaut, sodass oben angegebene Gleichung zur Beschreibung des parabolischen

Wachstums genutzt werden kann. Sind die Oxidschichten aus zwei aufeinanderfolgenden unterschiedlichen Oxiden zusammengesetzt, z.B. aus Magnetit und Wüstit oberhalb von 570 °C, lässt sich die gemischte parabolische Wachstumskonstante  $K_p^{gesamt}$  folgendermaßen berechnen [KOF-88]:

$$\sqrt{K_p^{gesamt}} = \sqrt{k_p^{Fe_3O_4}} + \sqrt{k_p^{FeO}}$$

5

- $K_p^{gesamt}$  gemischte parabolische Wachstumsrate [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
- $k_p^{Fe_3O_4}$  parabolische Wachstumsrate von Magnetit [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
- $k_p^{FeO}$  parabolische Wachstumsrate von Wüstit [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

## 2.2 Korrosion in verschiedenen Atmosphären

Für die Widerstandsfähigkeit von Legierungen gegen Korrosion ist es wichtig, dass chromreiche Oxidschichten gebildet werden, in denen die Diffusion aller Komponenten gegenüber eisenreichen Oxiden deutlich verringert ist [MET-87]. Die beste Schutzwirkung wird erreicht, wenn die chromhaltigen Phasen geschlossene Schichten formen. Im Folgenden werden die Korrosion an Luft, in Wasserdampf und in Kohlendioxid für Legierungen mit unterschiedlichen Chromgehalten beschrieben. Ziel der vorbereitenden Literaturdiskussion besteht darin, die bekannten Einflüsse der Atmosphärenbestandteile auf verschiedene chromhaltige Legierungen zusammenzufassen.

### 2.2.1 Korrosion in O<sub>2</sub>

Reines Eisen bildet in Sauerstoff oder Luft ein mehrschichtiges Oxid, welches aus Wüstit

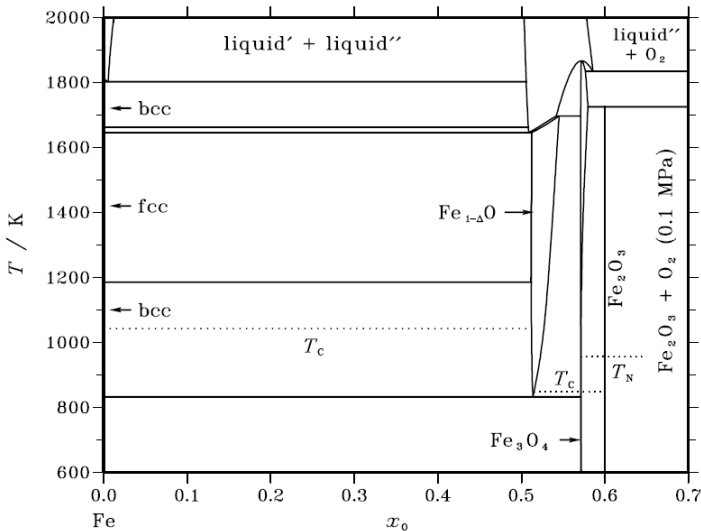
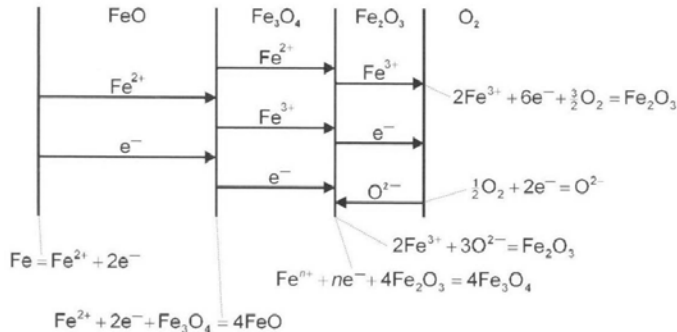


Abbildung 2-1: Phasendiagramm zwischen Eisen und Sauerstoff [THE-05].



**Abbildung 2-2: Oxidation von Eisen und die Bildung einer dreiphasigen Oxidschicht bei Temperaturen oberhalb 570°C [BIR-06].**

(Fe<sub>x</sub>O), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gemäß zunehmendem Sauerstoffpartialdruck besteht [BIR-06]. Aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2-1 geht hervor, dass sich bei Temperaturen über 570 °C die Phasen FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden, wobei FeO in Kontakt mit dem Metall und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Kontakt mit dem Gas steht. Unterhalb 570°C ist Wüstit thermodynamisch nicht stabil und die Oxidschichten bauen sich aus Magnetit und Hämatit auf. Diese Grenztemperatur wird im Folgenden als Nonvarianzpunkt bezeichnet. Wüstit Fe<sub>x</sub>O hat je nach Temperatur einen Homogenitätsbereich mit  $0.88 < x < 1$ , welches Ausdruck einer hohen Defektdichte in Form von Kationenleerstellen ist [KOF-88][MRO-89][RAD-90][ZHA-09]. Aufgrund der hohen Defektdichte ist die Beweglichkeit der Eisenkationen und der Elektronen sehr hoch, weshalb Oxidschichten aus Wüstit gegenüber Oxidschichten aus Magnetit hohe Korrosionsraten zeigen [BIR-06][MET-87]. Der Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hat eine inverse Spinellstruktur, in welchem Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Packung bilden und Fe<sup>2+</sup>-Ionen die Oktaederplätzen sowie die Hälfte der Tetraederplätze besetzen. Fe<sup>3+</sup>-Ionen sind auf den Tetraederplätzen angeordnet [KOF-88][DIE-84]. Magnetit zeigt bis 800 °C eine stöchiometrische Zusammensetzung. Eine Stöchiometrieabweichung oberhalb 800 °C wird entweder durch Leerstellen im Kationengitter oder durch Eisenionen auf Zwischengitterplätzen bedingt [HAN-77][DOR-90][DIE-87][PET-80][GIL-88][NAM-78]. Welche Defektart überwiegt, hängt von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck ab (siehe Kapitel 2.4.1) [DIE-84][DIE-87]. Hämatit existiert in zwei Modifikationen, rhomboedrisches α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und kubisches γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es wurde festgestellt, dass oberhalb von 400 °C nur α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabil ist [BIR-06].

Basierend auf diesem Wissen wurde das Oxidschichtwachstum unter anderem von Birks et al und Kofstad beschrieben [BIR-06][KOF-88]. Oberhalb von 570 °C diffundieren Eisenkationen und Elektronen durch ein dreischichtiges Oxid aus Wüstit, Magnetit, Hämatit an die Grenzfläche Gas-Oxid und bauen neues Oxid auf (Abbildung 2-2). Von der Gasseite wird Sauerstoff durch das Oxid Hämatit transportiert und setzt sich an der Grenzfläche Hämatit-Magnetit zu neuem Oxid um. Unterhalb von 570 °C bildet sich Magnetit und Hämatit, welche den Transport von Eisen- und Sauerstoffionen und Elektronen dominieren.

Die Bildung und Art der Defekte sowie die Transportwege der Ionen innerhalb der verschiedenen Oxidphasen sind in der Literatur noch nicht ausreichend untersucht. Es wird angenommen, dass die Ionen sich hauptsächlich über Leerstellen fortbewegen. Es sind aber auch Bewegungen über Zwischengitterplätze oder komplizierter über Leerstellen-Cluster beobachtet worden [DIE-93] [HAY-70][DIE-98][AND-84].

Die Ausbildung von Oxidschichten in Sauerstoff wurde bei 1000 °C intensiv untersucht. Aufgrund der vergleichbaren Phasensequenz im Fe-O-Phasendiagramm oberhalb von 600 °C (Abbildung 2-1) und zum Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit, werden der

Schichtaufbau auf Legierungen mit verschiedenen Chromgehalten und die Wachstumsraten diskutiert.

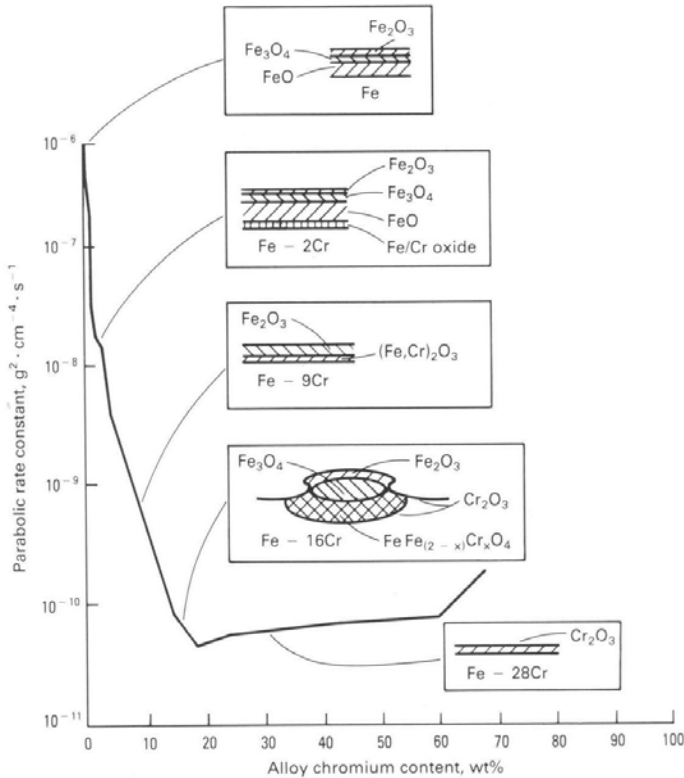


Abbildung 2-3: Reduktion der parabolischen Wachstums-konstanten mit zunehmendem Chromgehalt und Aufbau der Oxidschichten bei 1000°C in 0,13 atm Sauerstoff [MET-87].

Auf Legierungen mit weniger als 2 % Chrom wachsen eisenreiche Oxide auf. Die Oxidschichten auf reinem Eisen wachsen parabolisch. Unter der Annahme, dass die Oxidschichten hauptsächlich aus Wüstit bestehen, werden auf reinem Eisen Korrosionsraten im Bereich von  $10^{-6} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$  bei 1000 °C erreicht (entspricht  $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) [MET-87]. Die Zugabe von Chrom führt zu einer Abnahme der parabolischen Oxidwachstumsraten (Abbildung 2-3) [WOO-70][MET-87]. An der Grenzfläche Oxid-Metall bildet sich schon bei geringen Chromgehalten ein  $\text{FeFe}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$  Spinell mit  $0 \leq x \leq 2$ , welcher die Diffusion von Eisen und Sauerstoff hemmt. Legierungen mit 1,25 und 2,5 % Chrom weisen an der Grenzfläche Metall-Oxid Fe-Cr-Spinell-Partikel auf, welche die Auswärtsdiffusion von Eisenkationen behindern. Höhere Chromgehalte bewirken das Wachstum von dünnen Fe-Cr-Spinell-Schichten, in welchen die Diffusion der Eisenkationen stark reduziert ist und sich die Wachstumsraten verkleinern. Die Phasenabfolge der Oxidschichten besteht dann aus einer inneren Fe-Cr-Spinellschicht und äußerem Magnetit und Hämatit. Wachstum bestimmend ist auch hier die Diffusion von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen im  $\text{FeFe}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ ). Da die Diffusion von Leerstellen im Fe-Cr-Spinell klein ist, wird der einwärts gerichtete Leerstellenstrom an der Grenze zum Magnetit/Fe-Cr-Spinell abgeschwächt, wodurch an der Grenzfläche verstärkt Poren entstehen. Wird der Chromgehalt über 14 % erhöht, bildet sich eine äußere  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht und die parabolischen Wachstumsraten verkleinern sich auf Werte von ca.

$10^{-11} \text{ g cm}^4 \text{ s}^{-1}$  (entspricht  $3,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), was im Vergleich zu den Korrosionsraten von Eisen 5 Größenordnungen geringer ist. Je nach Chromgehalt kann über dem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Hämatit auftreten, was eine Folge der schnellen Diffusion von Eisen und der langsamen Diffusion von Chrom ist (transient oxidation) [BIR-06]. Stellenweise werden neben dichten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten lokale Korrosionsinseln aus Hämatit, Magnetit, Chromoxid und Fe-Cr-Spinell beobachtet, deren Auftreten mit statistischen Schwankungen der Legierungszusammensetzung aber auch mit lokalem Versagen der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht begründet wird [ZUR-04-01]. Ein Minimum der Korrosionsrate wird für 1bar Sauerstoff bei 22 % Chrom erreicht [WOO-70].

## 2.2.2 Korrosion in $\text{H}_2\text{O}$

Es ist bekannt, dass die meisten technischen Stähle in Wasserdampf und wasserdampfhaltigen Atmosphären schneller oxidieren als in trockenem Sauerstoff oder an Luft. Insbesondere Legierungen mit geringen oder moderaten Gehalten an Chrom (2-14 % Chrom) werden stark durch Wasserdampf korrodiert [IKE-84][QUA-07]. In Legierungen mit sehr hohen Chromgehalten von mehr als 20 % [ESS-07], welche auch in Wasserdampf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten bilden, werden die Wachstumsraten der Oxidschichten durch die Anwesenheit von Wasserdampf nur geringfügig vergrößert [WOO-70][IKE-84].

Wright und Pint haben die für die Korrosion in Wasserdampf publizierten Korrosionsraten zusammengefasst [WIR-02]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2-4 dargestellt und sollen später mit den Korrosionsraten in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  verglichen werden.

Die Stähle lassen sich entsprechend ihrem Chromgehalt in die 0-2 %- , 2-9 %- und 9-12 % Chrom-Stähle einteilen. Niedrig legierte Stähle mit 0-2 % Chrom zeigen einen geringen Widerstand gegen wasserdampfinduzierte Korrosion [RAH-65][WOO-70]. Beispielsweise liegen die Wachstumsraten für Legierungen mit 0-2 % Chrom bei einer Korrosionstemperatur von 600 °C im Bereich von  $10^{-9} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  (entspricht  $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Das Korrosionsverhalten im Bereich von 2-9 % Chrom ist unterhalb von 600 °C unabhängig vom Chromgehalt. Erst bei höheren Temperaturen von 600 °C bis 650 °C zeigen höher legierte Stähle deutliche kleinere Oxidschichtdicken als niedrig legierte Stähle [WRI-02] (Abbildung 2-4). Die höher legierten 12 % Chrom-Stähle weisen deutlich kleinere Korrosionsschichten erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C auf [VIS-06]. Bei 600 °C ist

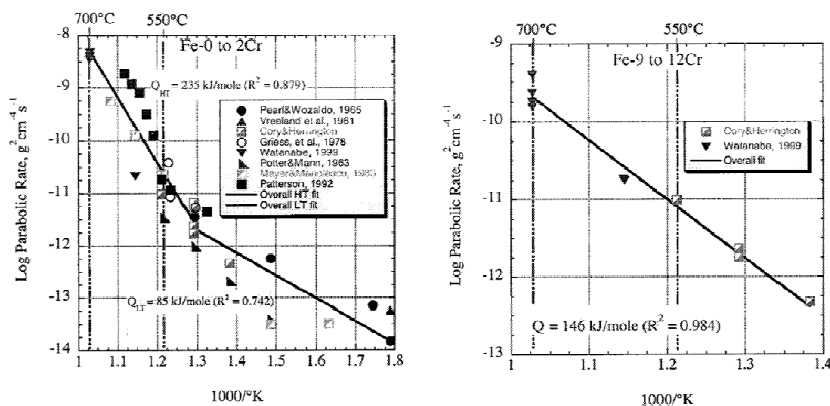


Abbildung 2-4: Parabolische Wachstumsraten in  $\text{H}_2\text{O}$  für 0-2 % Cr-Stähle und 9-12 % Chrom-Stähle [WRI-02].

eine parabolische Korrosionsrate von  $10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  (entspricht  $5,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) charakteristisch. Der korrosive Angriff auf die Legierungen erfolgt über die Korngrenzen, in denen die chromreichen Partikel oxidiert werden. Die Penetration ist tiefer, je niedriger der Chromgehalt in der Legierung ist [WOO-07].

Das Langzeit-Korrosionsverhalten der 9-12 % Chrom-Stähle kann entsprechend Abbildung 2-5 in drei Gruppen eingeteilt werden [ZUR-04][QUA-07][ENN-07-1]. Stähle der Gruppe I sind mit 9-10 % Chrom legiert. Sie zeigen hohe Korrosionsraten in wasserdampfhaltigen Atmosphären. Die starken Korrosionsschichten sind im Wesentlichen aus nicht schützendem Magnetit aufgebaut. Im Vergleich hierzu bildet sich bei der Korrosion in Sauerstoff auf Legierungen mit 9-10 % Chrom bereits eine dichte chromhaltige Schicht, die schützend wirkt. Bei der Korrosion in Wasserdampf wird mehr als 12,5 % Chrom in der Legierung benötigt, um eine dichte chromreiche Schicht zu bilden. Diese Legierungen mit mehr als 12,5 % Chrom gehören der Gruppe III an, welche sich durch eine exzellente Widerstandsfähigkeit gegen die Korrosion in Wasserdampf auszeichnen. Die Oxidschichten bestehen aus schützendem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  oder chromreichem  $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  in Kombination mit einer äußeren Hämatitschicht. Gruppe II umfassten Stähle mit 10-12 % Chrom und können je nach Temperatur, Korrosionsdauer, Oberflächenbehandlung und weiteren Legierungszusätzen unterschiedliches Korrosionsverhalten zeigen. Die Stähle der Gruppe II bildeten oft mit steigender Temperatur einen besseren Korrosionsschutz aus (anomale Temperaturabhängigkeit der Korrosion). Niedrige Temperaturen führten zur Oxidation der chromreichen Karbide, die als Partikel in der Oxidschicht einen geringen Beitrag zur Reduktion der Korrosionsanfälligkeit beitragen. Die mit steigender Temperatur verbesserte Diffusion von Chrom sowie deren Einbindung in die Oxidschichten als  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lässt die Korrosionsraten mit steigender Temperatur sinken. [WOO-70][KOF-88][BIR-06][QUA-07].

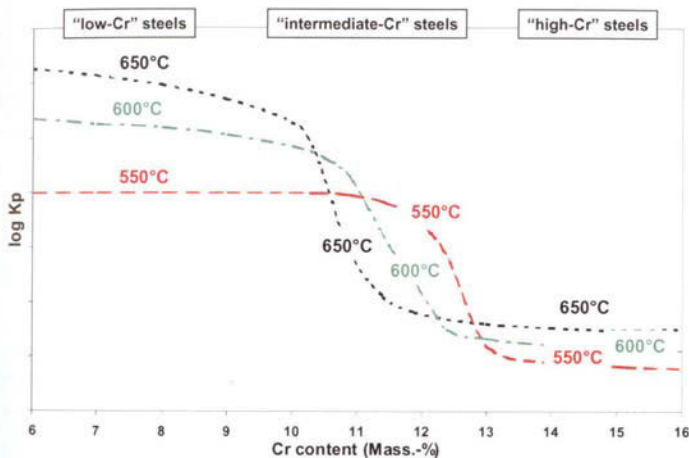


Abbildung 2-5: Parabolische Wachstumskonstanten als Funktion des Chromgehaltes bei verschiedenen Temperaturen während der Korrosion in Wasserdampf [ZUR-04-1].

Werden Stähle der Gruppe I und II korrodiert (> 1000 h), dann bilden sich Oxidschichten aus äußerem Magnetit und inneren zweiphasigen Spinellschichten  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [QUA-07][IKE-84][ZUR-04-1][ZUR-04-2]. Die Magnetitschicht entsteht durch die Auswärtsdiffusion von Eisenkationen über Leerstellen. Die innere zweiphasige Spinellschicht ist aus Magnetit und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in Form von Partikeln, Bändern oder Schichten aufgebaut. Bänderförmiges  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  agiert als Agglomerationsstelle für Leerstellen, weshalb in der Spinellschicht Poren entstehen [QUA-07]. Auch in der äußeren

Magnetitschicht entstehen Poren, die entweder innerhalb der Schicht oder an der Grenze zum Fe-Cr-Spinell lokalisiert sind. Es wird angenommen, dass die Poren durch die Behinderung der Transportprozesse innerhalb des Fe-Cr-Spinells entstehen. Behindernd wirken Poren im Spinell und chromreiche Spinellschichten, da sie den Diffusionsquerschnitt für Eisen und Sauerstoff reduzieren.

Das Korrosionsverhalten ist außer vom Chromgehalt abhängig von den Minoritätslegierungszusätzen, Gasgeschwindigkeit, Temperaturgradient, Wasserdampfgehalt und Druck des korrosiven Mediums [VIS-06]. Beispielsweise wurde gezeigt, dass Cobaltgehalte von 6 Masse-% ein anomale Temperaturabhängigkeit der parabolischen Wachstumskonstanten und die Verbreiterung der *internen Korrosionszone* zur Folge haben [ZUR-04-01] [QUA-07]. Auch die Oberflächenbeschaffenheit hat einen starken Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Es wird berichtet, dass die Empfindlichkeit der 11-12 % Chromstähle vom Gefüge der Legierungen abhängen. Mechanisches Polieren, Elektropolieren und chemisches Ätzen erhöhen die Korrosionsraten, während kaltverformtes Material weniger korrodiert [KNÖ-03]. Durch eine Kaltverformung werden viele Versetzungen erzeugt, die als Diffusionswege für Chrom zur Verfügung stehen und die Bildung schützender chromreicher Oxidschichten ermöglichen. Grobe Körner hingegen hemmen die Bereitstellung von Chrom an der Oberfläche, weshalb nicht schützende eisenhaltige Oxidschichten auf den Werkstoffen entstehen. Die 9 % Chrom-Stähle sind praktisch insensitiv gegenüber der Oberflächenbeschaffenheit, da diese Materialien nicht schützende Oxidschichten bilden.

## 2.2.3 Korrosionsmechanismen

Die in der Literatur diskutierten Wachstumsmechanismen der Oxide in wasserdampfhaltigen Atmosphären werden im Folgenden erörtert, da sie die Basis für das Verständnis der in dieser Arbeit diskutierten Korrosionsvorgänge sind. Die Wachstumsmechanismen sind nicht vollständig geklärt und können meist nur Einzeleffekte beschreiben.

Die Anwesenheit von Wasserdampf verändert das Korrosionsverhalten, modifiziert Transportprozesse und die Porenbildung innerhalb der Oxide und wandelt die Transportprozesse in den Legierungen ab. In Wasserdampf wurde immer wieder das Abdampfen von eisenreichen und chromreichen Verbindungen von der Oxidoberfläche beobachtet. Das Abdampfen von chromhaltigen Spezies stört insbesondere die Bildung und Aufrechterhaltung schützender  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten. Im Folgenden werden die wichtigsten Mechanismen vorgestellt, welche die erhöhte Korrosion in Wasserdampf thematisieren.

### Redoxsysteme $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$

Rahmel und Tobolsky erklärten die vermehrte Korrosion von Eisen und Eisen-Chromlegierungen in Wasserdampf durch die Bildung von  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Redoxsystemen in Poren, in denen Sauerstoff leichter transportiert werden kann als im Oxidgitter [RAH-65]. Notwendige Bedingungen für den Prozess sind Poren an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial, ein Sauerstoffgradient über der Pore (Triebkraft) und gasförmige sauerstoffhaltige Spezies innerhalb der Poren. Der eindiffundierende Sauerstoff, aus der partiellen Zersetzung des Wassers, wird durch  $\text{H}_2$  im  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gasgemisch der Pore aufgenommen und zur gegenüberliegenden eisenreichen Seite transportiert, wo er zu neuem Oxid umgesetzt wird. Der freigesetzte Wasserstoff kann wieder Sauerstoff aufnehmen und so zum Oxidschichtwachstum über Gasdiffusion beitragen. Als Folge dieses Gastransports und der Korrosionsvorgänge entsteht ein Sauerstoffgradient innerhalb der Poren. In der Theorie von Rahmel und Tobolsky werden durch die Reaktion von Eisen und  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gasgemischen Oxidbrücken in den Poren gebildet, welche die Übertrittshemmung für Kationen und



Anionen an der Grenzfläche Oxid-Metall beseitigen [RAH-65]. Im Unterschied zu der von Rahmel und Tobolsky aufgestellten Theorie, erklären Ikeda et al. und Fujii et al., dass an der Metalloberfläche neues Oxid entsteht und durch die Wiederholung dieses Prozesses die Poren nach außen wachsen (Abbildung 2-6). Diese Theorie beschreibt das Auftreten von äußeren porenarmen Eisenoxiden und inneren porenreichen Schichten sowie das Auftreten von starken inneren Korrosionszonen. Welcher Mechanismus dominiert oder ob beide parallel zueinander auftreten können, ist bisher nicht untersucht worden.

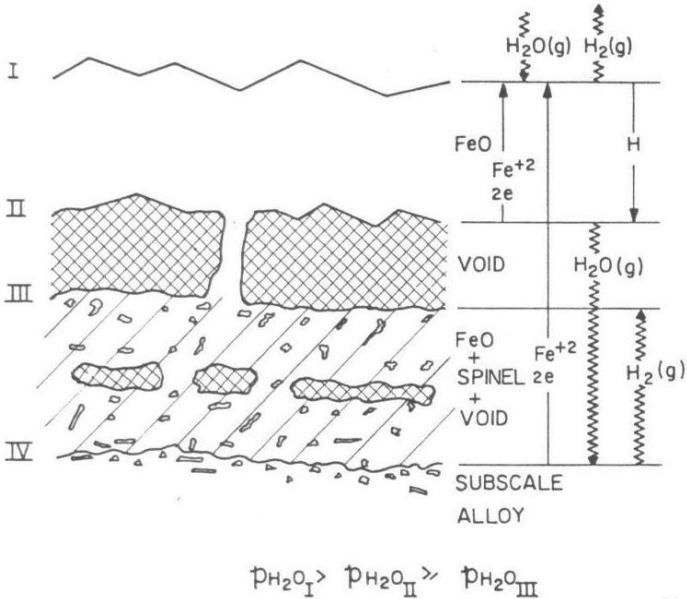


Abbildung 2-6: Dissoziationsmechanismus für die Korrosion von Fe-Cr-Legierungen in Wasserdampf [FUJ-64].

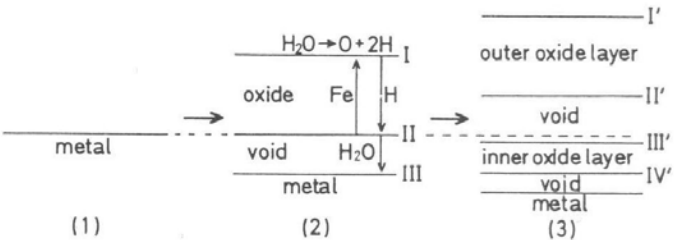


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des Dissoziationsmechanismus (1) vor der Korrosion, (2) und (3) während der Korrosion [IKE-1].

Poren können als Folge des einwärts gerichteten Leerstellenstroms und deren Agglomeration (Abbildung 2-7) an der Grenzfläche Metall-Oxid entstehen, in denen sich ein Teil des entstehenden Wasserstoff sammelt [IKE-84]. Der Wasserstoff aus der Reaktion mit Wasser kann sich nach Meinung des Autors im Grundmaterial lösen oder als  $H_2$ - $H_2O$ -Redoxpaar in den Poren verbleiben.

Birks et al. argumentiert, dass sich die Zusammensetzung der Atmosphäre innerhalb der Poren hauptsächlich durch die Gase bestimmt wird, welche durch die Schicht permeieren können [BIR-06]. Die bei der Korrosion in  $H_2O$  oder  $CO_2$  auftretenden Redoxpaare  $H_2$ - $H_2O$  und  $CO$ - $CO_2$  ermöglichen einen effektiven Transport von Sauerstoff.

## Chromverarmung

Innerhalb der *internen Korrosionszone* wird Chrom aufgrund des gegenüber Eisen niedrigeren Zersetzungspartialdrucks der zugehörigen Oxide selektiv oxidiert, wodurch das darunter liegende Material an Chrom verarmt [KRU-05]. Gelangen Wasserdampf- oder Sauerstoffmoleküle an die Oberfläche des Materials, wird das chromarme Material oxidiert. Als Folge der Verarmungszone entstehen eisenreiche Oxide, welche zum Abplatzen der Oxidschichten führen. Ungestörten Zutritt zur Metalloberfläche können Moleküle durch Mikrorisse und Poren erlangen, die durch den Auswärtstransport von Chromkationen entstehen [JIA-97]. Die Chromverarmung ist außer von der Schichtzusammensetzung auch von der Temperatur und vom Chromgehalt abhängig. Fujii et al. zeigten bei der Korrosion von Stählen, dass die Chromverarmungszone mit steigendem Chromgehalt ansteigt und mit steigender Temperatur größere Bereiche des Grundmaterials erfasst, was die zunehmende Mobilität des Chroms mit steigender Temperatur zeigt [FUJ-64].

## Oberflächenreaktionen

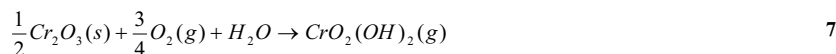
Basis für die Reaktion mit Wasserdampf ist, dass das Wachstum der Oxidschichten durch die konkurrierende Adsorption von Molekülen z.B.  $H_2O$  und  $O_2$  an externen und internen Oberflächen kontrolliert wird. Es wird angenommen, dass die Metalloberfläche direkt mit Wasserdampfmolekülen reagiert oder mit dem durch die Dissoziation von Wasserdampf generierten Sauerstoff [ZUR-04-1]:



Für eine Korrosionstemperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt der Sauerstoffpartialdruck aufgrund der Dissoziation von Wasser  $6.9 \cdot 10^{-9}$  bar.

## Abdampfen von Elementen und Verbindungen von der Oxidschicht

Durch die Reaktion mit Wasserdampf mit der chromreichen Oxidschichte bilden sich flüchtige Oxide, Hydroxide oder Oxihydroxide über der Oxidschicht, wodurch eine verstärkte Korrosion der Eisen-Chrom-Legierungen hervorgerufen wird. Als flüchtige Spezies werden vor allem das Chromoxyhydroxid  $CrO_2(OH)_2$  und das Eisenhydroxid  $Fe(OH)_2$  diskutiert [AST-04][AST-99] [SEG-02-01][SEG-02-02][OPI-06][EHL-06]. Es wird angenommen, dass sich  $CrO_2(OH)_2$  durch folgende Reaktion über  $Cr_2O_3$  bildet:



Hohe Wasserdampfgehalte und hohe Gasfließgeschwindigkeiten resultieren in größeren Abdampfraten, was die Bildung von nicht schützenden Schichten auf Eisenbasis begünstigt [SEG-02-02][AST-00]. Der veröffentlichte Mechanismus ist in Abbildung 2-8 dargestellt und zeigt die Generation nicht schützender Eisenoxide als Folge von Abdampfprozessen. Über Korngrenzen werden Chromionen an die Oberfläche transportiert und zu einem schützenden Oxid  $(Cr,Fe)_2O_3$  umgesetzt. Infolge der Abdampfung von  $CrO_2(OH)_2$  über dem chromreichen Oxid, reichert sich das Oxid an Eisen an bis ein eisenreiches Oxid  $(Cr,Fe)_2O_3$  entsteht. Die Wachstumskinetik wird dann durch das eisenreiche Oxid bestimmt.

Ob sich chromreiche oder eisenreiche Oxidschichten bilden ist ein Resultat des Verhältnisses der Abdampfrate von Chrom und der Bildungsrate von Chromoxid [OPI-06]. Die Bildungsrate von Chromoxid lässt sich durch eine hohe Bereitstellung von Chrom infolge

hoher Chromgehalte in der Legierung, hoher Diffusivität von Chrom und hohe Korngrenzendichten erhöhen [SEG-02-01][AST-00]. Das Abdampfen von Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  von dem 9 % Chrom-Stahl P91 in  $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Atmosphären mit verschiedenen Wasseranteilen zwischen 2-7 Vol % bei 650 °C wird für eine Korrosion mit  $k_p \approx 6 \cdot 10^{-11} [\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}]$  (entspricht  $3,15 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) verantwortlich gemacht [EHL-06]. Es wird vermutet, dass sich innerhalb der Poren des Magnetits bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken das Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bildet und Eisen in Bereiche höherer Sauerstoffpartialdrücke transportiert, wo das Hydroxid wieder zerfällt. Durch die Wiederholung dieses Prozesses wird das Eisen schneller nach außen transportiert als bei der Oxidation in Sauerstoff, wo vor allem Diffusionsprozesse das Oxidschichtwachstum dominieren.

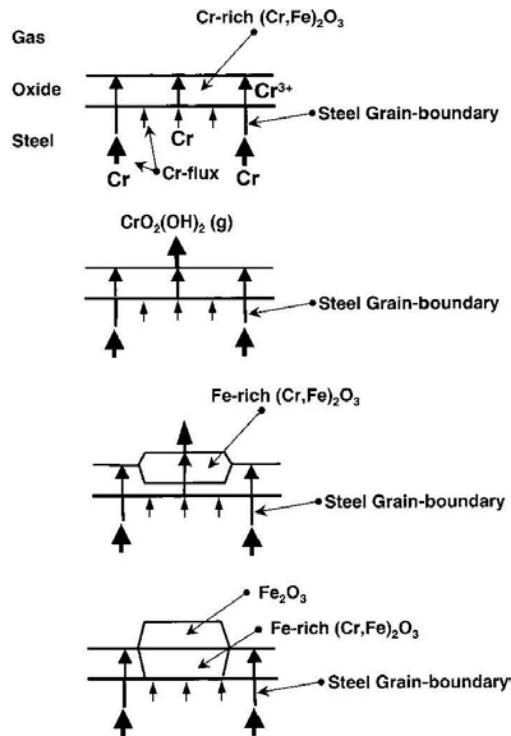


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der breakaway-Oxidation auf dem Stahl 304L (Fe-18Cr-10Ni) [AST-00].

Perez et al. analysierte mit Hilfe eines Massenspektrometers die abdampfenden Spezies, die sich während der Korrosion in Ar-10 %  $\text{H}_2\text{O}$  und Ar-80 %  $\text{H}_2\text{O}$  bei 650°C über Fe, Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sowie den Legierungen P91 und T92 bilden [PER-06]. Offenbar löst sich nicht nur eine Spezies, sondern eine ganze Reihe an eisenreichen und chromreichen Molekülen von der Oxidoberfläche ab. Über reinem Eisen bilden sich sowohl  $\text{FeOOH}(\text{g})$  als auch  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{g})$ . Während der Korrosion von P91 in 1 atm Ar-10 %  $\text{H}_2\text{O}$  wurde  $\text{CrOOH}(\text{g})$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{g})$  und  $\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{g})$  und  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  im Gasstrom analysiert. Unter denselben Bedingungen ließ sich während der Korrosion des Stahls T92,  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{g})$ ,  $\text{CrO}(\text{OH})_2(\text{g})$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{g})$ ,  $\text{CrO}(\text{OH})_4(\text{g})$  und  $\text{FeO}(\text{g})$  nachweisen.

## Rissbildung

Unter der Einwirkung von Wasserdampf werden in Korrosionsschichten vermehrt Risse gebildet. Für  $\text{SiO}_2$  wurde von Gogotsi nachgewiesen, dass die Anwesenheit von Wasserdampf zu Rissen in den Oxidschichten führen, während trockene Korrosionsbedingungen weniger Risse hervorrufen [GOG-92]. Offenbar wirkt Wasserdampf 2-fach, oxidierend und rissbildend. Durch eine hohe Rissdichte können Wasserdampf und andere Moleküle direkt zur Grenzfläche Oxid-Grundmaterial transportiert werden und das Grundmaterial angreifen.

## Korrosion unter erhöhtem Druck

Viswanathan et al. fasste in Übersichtsartikeln zur Korrosion in wasserdampfhaltigen Atmosphären unter anderem die Wirkung von hohem Druck zusammen [VIS-00][VIS-06]. Im Bereich von 2-10 MPa (20-100 bar) wurde nur ein geringer Anstieg der Korrosionsraten beobachtet. Allerdings steigen die Korrosionsraten durch die Kombination von zunehmendem Druck und Temperatur an. Es wurde beobachtet, dass unterhalb von 600°C der Druck einen größeren Einfluss auf das Oxidschichtwachstum ausübt als der Chromgehalt. Bei höheren Temperaturen wird der Chromgehalt wieder bestimmend für das Oxidschichtwachstum und der Einfluss des Druckes verringert sich.

### **2.2.4 Korrosion in $\text{CO}_2$**

Bei der Korrosion von reinem Eisen und niedrig legiertem Stahl in  $\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphären zwischen 450 und 550 °C können zwei Verhalten unterschieden werden. Das erste ist mit der Ausbildung einer Oxidschicht aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verbunden, die zu einer sich kontinuierlich verkleinernden Wachstumsrate führt [SUR-73]. Diese Schichten weisen bei 600 °C eine parabolische Wachstumskonstante von ca.  $k_p \approx 5.6 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  auf (entspricht  $2,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [SUR-73]. Das zweite Verhalten basiert auf der Bildung nicht schützender kohlenstoffhaltiger Duplexschichten, die anfangs entweder nach einem linearen Zeitgesetz oder nach einer Inkubationszeit stetig wachsen und von Abplatzen gefolgt sind [SUR-73][GIB-73][ROW-75].

In Abbildung 2-9 ist der von Gibbs und Rowlands postulierte Mechanismus zur Bildung der nicht schützender Duplexschichten dargestellt. Der Wachstumsprozess ist bestimmt durch den Transport von Kationen entlang von Fehlstellen wie Mikrorissen, Korngrenzen und Versetzungen (Abbildung 2-9 a). Infolge der Agglomeration von Leerstellen an der Grenzfläche Schicht-Metall (Abbildung 2-9 b und c), verliert die bisher dichte Oxidschicht den Kontakt zum Grundmaterial. Über lokale Fehlstellen, z.B. Risse bildet das eindiffundierende Kohlendioxid an der Grenzfläche Metall-Oxid lokale  $\text{CO}_2$ -CO-Redoxpaare (Abbildung 2-9 d) [BIR-06][GIB-73][RAH-65][MAR-65][COY-65]. Wenn sich infolge der Boudouardreaktion  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  der lokale Sauerstoffanteil in den Poren erhöht ( $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 0,5\text{O}_2$ ), erfolgt eine schnellere Oxidation des Grundmaterials, begleitet von einer Kohlenstoffausscheidung bzw. Karbidbildung zwischen schnell wachsenden Oxidkörnern. Aufgrund des abgeschiedenen Kohlenstoffs können die Oxidkörner keine Verbindung zueinander herstellen und es kommt zum Abplatzen der Oxidschicht (Abbildung 2-9 e).

Oberhalb von 570 °C bilden sich in  $\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphären auf reinem Eisen und niedrig legierten Stählen Oxidschichten aus, die aus Wüstit bestehen. Oberhalb von 900°C ist Wüstit in Gegensatz zu der Oxidation in Sauerstoff das einzige Reaktionsprodukt in  $\text{CO}_2$ -basierenden Atmosphären [KOF-88][SME-60].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird nicht gebildet, auch wenn der

Sauerstoffpartialdruck in  $\text{CO}_2$  wesentlich höher ist als zur Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erforderlich ist [KOF-88].

Die Oxidschichten der Fe-Cr-Legierungen mit bis zu 20 % Chrom setzen sich in Übereinstimmung mit der Korrosion in Sauerstoff und in Wasserdampf aus inneren Fe-Cr-Spinellen und äußerem Magnetit und Hämatit zusammen [TAY-81][BEN-79]. Taylor nutzte radioaktives  $\text{CO}_2$  zur Korrosion und zeigte durch den ausschließlichen Nachweis von radioaktiven  $\text{CO}_2$  in der äußeren Korrosionszone, dass die äußere Schicht durch die Auswärtsdiffusion von Eisenkationen wächst. Ab ca. 20 % Chrom bildet sich eine dichte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht (593 °C).

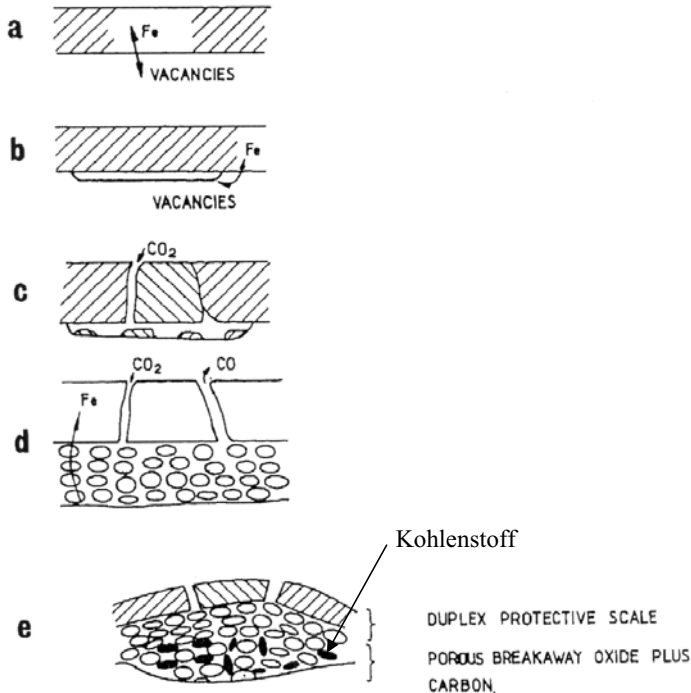


Abbildung 2-9: Korrosionsmechanismus von niedrig legiertem Stahl in  $\text{CO}_2$  [GIB-73].

### Aufkohlung

Bei der Korrosion von Stählen in reinem  $\text{CO}_2$  wurde neben der Bildung von Oxiden, die Aufkohlung des Grundmaterials beobachtet. Gemäß Liedtke et al. entstehen während des Aufkohlens Kohlenstoff-Konzentrationsprofile, wie sie schematisch in Abbildung 2-10 für drei Zeitpunkte  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  wiedergegeben sind [LIE-07]. Mit zunehmendem Abstand  $x$  von der Oberfläche nimmt die Kohlenstoffkonzentration bis auf den Kernkohlenstoffgehalt  $c_0$  ab. Der Abstand von der Oberfläche bis zu dem Punkt, an dem die Konzentration noch 0,35 Masse-% beträgt, wird als Aufkohlungstiefe  $A_{t,35}$  bezeichnet (DIN EN ISO 2639).

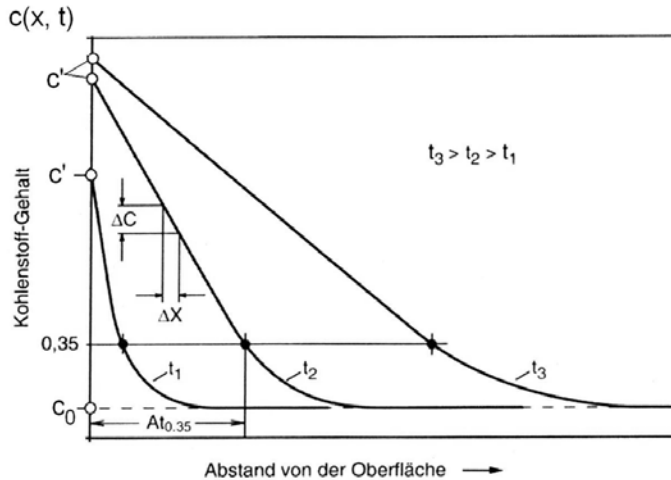


Abbildung 2-10: Definition der Aufkohlungstiefe [LIE-07].

Das Konzentrationsprofil für die Diffusion lässt sich in einen halbusendlichen Raum bei bekannter Zeit  $t$ , Diffusionskoeffizienten  $D$  sowie der Anfangskonzentration  $c_0$  des Grundmaterials und dem Kohlenstoffangebot  $c'$  an der Grenzfläche wie folgt berechnen [SHE-89]:

$$c(x, t) - c_0 = \frac{c' - c_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad 8$$

$c(x, t)$	Konzentration im Abstand $x$ von Oberfläche nach einer Zeit $t$
$t$	Zeit [s]
$D$	Diffusionskoeffizienten [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$c'$	Kohlenstoffangebot an der Grenzfläche
$c_0$	Kohlenstoffkonzentration im Ausgangsmaterial des Werkstoffs

Der zeitliche Verlauf, der sich aus Formel 8 ergibt, ist in Anhang I dargestellt.

Die Aufkohlung in  $\text{CO}_2$  ist abhängig vom Chromgehalt der Legierung, Temperatur und Zeit und von der Oxidschichtzusammensetzung. [WOL-88]. Martin und Weir untersuchten in fließendem  $\text{CO}_2$  bei Normaldruck Fe-9 % Ni-Legierungen, in denen sie den Chromgehalt systematisch von 7 bis 28 Masse-% variierten [MAR-65]. Ihre Korrosionsergebnisse im Bereich von 593-815 °C zeigen, dass mit steigendem Chromgehalt die Aufkohlung solange zunimmt bis sich schützende und dichte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten bilden. McCoy führte ebenfalls eine systematische Untersuchung des Aufkohlungsprozesses ferritischer Stähle mit steigendem Chromgehalt bei 538 und 649 °C in reinem  $\text{CO}_2$  bei 1 bar (0,1 MPa) durch [Coy-65]. Er kam ebenfalls zu dem Ergebnis, dass eine dichte Schicht von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  den Aufkohlungseffekt mindert. Ist jedoch nicht genug Chrom in der Legierung vorhanden, um eine dichte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht zu bilden, oder es gelangen korrosiv wirkende Moleküle bzw. Ionen zur chromverarmten Zone des Grundmaterials, dann erfolgt Aufkohlung und Karbidbildung im Grundmaterial [COY-65][GIG-80][PET-64][RAH-98].

Die von Martin und Weir gemessenen Aufkohlungskurven in Abhängigkeit vom Chromgehalt zeigen bei 11 % Chrom ein Maximum. Danach nimmt die Aufkohlungstiefe aufgrund der Bildung von chromreichen Oxidschichten ab. Das Maximum ist höher, je höher

die Temperatur ist. Die von McCoy, Weir und Martin sowie Young beobachtete verstärkte Aufkohlung mit zunehmendem Chromgehalt könnte gemäß Grabe auf makroskopische Störungen der Oxidschicht zurückzuführen sein [COY-65][MAR-65][YOU-07][GRA-83]. Die Permeation von Kohlenstoff durch Oxidschichten erfolgt demnach nicht über gelösten Kohlenstoff und Volumendiffusion, sondern durch Kohlenstoff tragende Moleküle (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), welche durch Risse, Defekte sowie Poren in die Oxidschicht eindringen. Defekte entstehen unter anderem während thermischer Zyklierung, Kriechbeanspruchung oder durch Wachstumsspannungen in den Oxiden. Eine andere Erklärung gibt Mc Coy an [Coy-65]. Die Präsenz von Chrom in den Legierungen kann die Aktivität von gelöstem Kohlenstoff senken, sodass niedrigere CO-CO<sub>2</sub>-Verhältnisse in den Gasen für eine Aufkohlung benötigt würden. Analog zur Korrosion in Wasserdampf, wirken sich auch bei der Korrosion in CO<sub>2</sub> Chromverarmungszonen im Grundmaterial beschleunigend auf das Oxidschichtwachstum aus. Giggins und Pettit untersuchten Legierungen mit 15 % und 35 % Chrom bei 600 und 900 °C in reinem und fließendem CO<sub>2</sub>. Wie von Young bei reinem Chrom beobachtet, wird auch in Eisen-Chromlegierungen Chrom durch Kohlenstoff intern abgebunden. Die im Vergleich zur Oxidation in Sauerstoff wesentlich schnellere Korrosion in reinem CO<sub>2</sub> wurde auf die Bildung ausgedehnter Netzwerke aus Karbiden zurückgeführt, welche die Ausbildung einer kontinuierlichen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf einer Fe-15Cr-Legierung verhindern und die Korrosionsgeschwindigkeit erhöhen [GIG-80].

#### Wirkung von Oberflächenbehandlung

Nach oberflächennahen Verformungen mit einer anschließend hohen Dichte von Korngrenzen und Gitterstörungen kann Chrom schneller an die Oberfläche gelangen und schützende Oxide bilden [COY-65], sodass kaltverfestigtes Material im Gegensatz zu geglühtem Stahl ohne Verformungen langsamer korrodiert. McCoy zeigte jedoch, dass sich nach langen Korrosionszeiten die Wachstumsraten auf kaltverfestigtem Material denen auf einer unbehandelten Legierungs Oberfläche angleichen. Giggins und Pettit schlussfolgern aus Korrosionsstudien an Eisenlegierungen mit verschiedenen Chrom- und Nickelgehalten, dass eine Erhöhung der Oberflächenrauheit zu einer erhöhten Korrosionsrate und auch zu einer höheren Aufkohlung führen [GIG-80].

#### Wirkung von Druck

Die Wirkung des Druckes in CO<sub>2</sub>-reichen Atmosphären wird in der Literatur hauptsächlich im Druckbereich von 0-1 bar diskutiert. Bei niedrigem Druck bis zu 0,013 bar (0,0013 MPa) sind die Wachstumskonstanten unabhängig vom Druck. Oberhalb von 0,013 bar (0,0013 MPa) steigen die Korrosionsraten rasch an und zeigen sich oberhalb von 0,13 bar (0,013 MPa) wieder unabhängig vom Druck [COY-65]. Höherer Druck führt zu keiner Änderung der Phasenzusammensetzung der Oxidschichten [TAY-81]. Jedoch weisen die unter Druck korrodierten Proben ein niedrigeres Verhältnis von innerer zur äußeren Korrosionszone von 1:1 auf als die unter 1 bar korrodierten Proben, deren äußere Korrosionsschicht 1,26 und 1,67 mal größer als die innere Schicht war. Weiterhin zeigten die Schichten unter 1 bar (0,1 MPa) eine größere Porosität als unter 28 bar (2,8 MPa) Druck [TAY-1980]. Hoher Druck über 1 bar (0,1 MPa) führt zum linear mit dem Druck wachsenden Oxidschichten (siehe Kapitel 2.1.1) [BIR-06], wenn die Oxidschichten kleiner als 100 µm sind. Oberhalb einer Schichtdicke von 100 µm werden im Temperaturbereiche von 700 bis 1100 °C parabolisch Zeitgesetze beobachtet.

## 2.2.5 Korrosion in H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>

Die Korrosion in der Gasmischung CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ist in der Literatur von Anthill bis zu einem Wasseranteil von 2,2 Vol % untersucht worden [ANT-68]. Höhere Gehalte an H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub> sind bisher nicht dokumentiert.

Die Arbeiten von Anthill beziehen sich auf Untersuchungen mit reinem Eisen, einem Baustahl und verschiedenen niedrig legierten Stählen in Kontakt mit trockenem CO<sub>2</sub> und Zusätzen an CO und/oder H<sub>2</sub>O bei einer konstanten Temperatur von 500°C und unter Drücken von 1 atm und 20 atm (2,03 MPa). In CO<sub>2</sub> mit niedrigem Druck formen alle untersuchten Stähle sowie reines Eisen dichte Oxidschichten aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nicht schützende Magnetitschichten werden auf allen Stählen in wasserhaltigen CO<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O- und in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Atmosphären unter einem Druck von 20 atm beobachtet, wohingegen ein Druck von 1 bar das Wachstum dichter Schichten zur Folge hat. Nicht schützende Oxidschichten tendieren im Vergleich zu dichten Oxidschichten zu einem stärkeren Aufkohlungsverhalten, wobei sich der Kohlenstoff an der Grenzfläche Metall-Oxid konzentriert. Als Transferreaktion konnte die Boudouardreaktion abgegrenzt werden, welche stark vom CO-Partialdruck abhängig ist.

Die Korrosion in Gasmischungen H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> war wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Beispielsweise erforschte Rowlands et al. [ROW-75] einen ferritischen Fe-9%Cr-1%Mo-Stahl in fließendem CO<sub>2</sub> mit geringen Zusätzen an CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei 600 psi (41 bar, 4,1 MPa). Im Temperaturintervall von 480 bis 560 °C wurde im Gegensatz zu drucklos geführten Experimenten kein parabolisches sondern ein kubisches Wachstum beobachtet. Die Wachstumsgeschwindigkeiten zeigten eine Abhängigkeit vom Siliziumgehalt der Legierungen und vom Wasseranteil des korrosiven Mediums. Mit steigender Konzentration an Silizium und sinkendem Wassergehalt des Gases verringerten sich die Wachstumsraten der Oxide. Oberhalb von 560 °C wurden lineare Wachstumsgesetze mit Abplatzen festgestellt. Die Zeit bis zum Abplatzen war abhängig von der Temperatur, Gaszusammensetzung und Probengeometrie. Mit steigender Temperatur und mit steigendem Wassergehalt sowie CO-Gehalt (von 1 % auf 3 %) wurde die Zeit bis zum Abplatzen der Oxidschichten verkürzt. Unterhalb 560 °C wurde eine Doppelschicht bestehend aus Magnetit und einer internen Schicht aus Fe-Cr-Spinellen gebildet, deren Schichtdickenverhältnis über die Korrosionszeit konstant blieb. In einigen Fällen wurde die anfängliche Doppelschicht von einer erneuten Duplex-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe-Cr-Spinell-Schicht unterwachsen.

Aufkohlung und Bildung von schützenden Doppelschichten sind nicht unabhängig von einander. Mikrohärtmessungen zeigten eine Kohlenstoffanreicherung an der Grenzfläche Schicht-Oxid nach kurzen Oxidationszeiten bis zu 1 bis 1,5 Masse-%. Mit längeren Korrosionszeiten nimmt die Aufkohlungshöhe in der Grenzschicht ab, erreicht ein Plateau von rund 0,75 Masse-% und fällt danach auf den Kohlenstoffanteil der ursprünglichen Legierung. Die Eindringtiefe des Kohlenstoffs in das Grundmaterial nimmt mit längeren Korrosionszeiten zu. Die Korrosion oberhalb 560 °C führte zu linearen Wachstumsgesetzen verbunden mit der Bildung fein lamellarer Oxidschichten mit alternierenden Schichten aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Fe-Cr-Spinellen mit hohen Kohlenstoffanreicherungen bis zu 3,5-5 Masse-%. Der Kohlenstoff konzentrierte sich bevorzugt an chromangereicherten Spinellen und führte zur Bildung von Eisenkarbiden an der Grenzfläche Oxid-Metall.

Nakagawa et al. untersuchte die Stähle T92 und T122 in einer Atmosphäre aus 4 %O<sub>2</sub>, 15 % CO<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub>O, Rest N<sub>2</sub> bei Temperaturen von 600, 650 und 700 °C. Vergleichend wurden diese Stähle bei denselben Temperaturen in reinem Dampf korrodiert. Die Oxidationsraten unterschieden sich nicht, da der Wasserdampfgehalt in beiden Atmosphären gleich war und Wasserdampf die wachstumskontrollierende Spezies sei.



## **2.3 Korrosion unter dualen Atmosphärenbedingungen**

In zukünftigen Kraftwerken mit Oxyfuel-Verbrennung sind die Rohre wie z.B. Überhitzerrohre und Membranwände unterschiedlichen Atmosphären auf gegenüberliegenden Seiten ausgesetzt. Korrosionsvorgänge unter diesen Bedingungen werden im Folgenden als duale Korrosionsprozesse bezeichnet. Von der Entwicklung der Interconnects für SOFC-Anwendungen (solid fuel cells) ist bekannt, dass solche duale Atmosphären das Korrosionsverhalten beeinflussen, ein verstärktes Oxidschichtwachstum verursachen und die Oxidschichtzusammensetzung verändern [YAN-03][YAN-07][RUF-08]. Angewendet auf Kraftwerksstähle und -bedingungen wurde von Nakagawa et al. nachgewiesen, dass in einer dualen Dampf/Luft-Umgebung bei 600 °C und nach 2000 h Korrosionszeit anomal hohe Korrosionsraten auf der Luftseite auftreten [NAK-03]. Untersuchungen in dualen H<sub>2</sub>/Luft-Bedingungen für SOFC-Anwendungen zeigen die Ausbildung von sehr porösen Oxidschichten, während Luft/Luft-Bedingungen zu einer dichteren und haftenden Oxidschicht führten. Abgesehen von porösen Oxidschichten, wurde der Aufbau der Oxidschichten verändert. Yang untersuchte unter anderem Stähle mit 22 % Chrom (Crofer 22 APU) und 17 % Chrom (AlSi) unter dualen H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O/Luft-Bedingungen bei 800 °C nach 300 h [YAN-07]. In den Oxidschichten auf der Luftseite trat an Stelle des erwarteten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hämatit auf (vgl. Abbildung 2-3). Auch Holcomb dokumentiert eine Veränderung im Oxidschichtaufbau [HOL-06]. Auf dem Stahl 316 L wurden unter dualen H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O/Luft-Bedingungen auf der Luftseite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beobachtet, während unter dualen Luft/Luft-Bedingungen beidseitig eine schützende Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht gebildet wurde. Die beschriebenen Veränderungen werden darauf zurückgeführt, dass sich Wasserstoff durch den Korrosionsprozess mit Wasserdampf bildet [TOM-89] und durch die Wand zur Luftseite diffundiert. Auch der in Poren befindliche Wasserstoff könnte sich im Grundmaterial lösen und zur gegenüberliegenden Luftseite transportiert werden (vgl. Kapitel 2.2.3). Dort trägt er zur beschleunigten Korrosion und zur Veränderung der Oxidschichtzusammensetzung bei. Holcomb analysierte den Wasserstoff auf der Luftseite, der auf der dampfreichen Innenseite generiert wurde und durch die Rohrwand permeierte. Der Wasserstoffanteil auf der Luftseite stieg mit der Zeit an. Es wird vermutet, dass durch die Wand zur gegenüberliegenden Luftseite transportierte Wasserstoff in den Oxidschichten H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Redoxpaare bildet und so zu einem erhöhten Oxidschichtwachstum beiträgt [YAN-07][HOL-06].

## **2.4 Transport in Oxidschichten**

Da Oxidschichten in der Regel polykristallin sind und zudem Defekte wie z. B. Risse enthalten, werden im Folgenden die möglichen Transportwege der Ionen bzw. korrosiven Stoffe in der Oxidschicht zusammengefasst. Ziel ist es, Diffusionskoeffizienten zu definieren, mit denen das Oxidschichtwachstum für nicht perfekte Schichten abgeschätzt werden kann.

### **2.4.1 Diffusion und Diffusionskoeffizienten im Volumen – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeO**

Die Untersuchung der Diffusion von Eisen- bzw. Sauerstoffionen in Magnetit und Wüstit war wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen und ist bisher nicht abschließend dargestellt. Die Selbstdiffusion von Eisen bzw. Sauerstoff in Magnetit und Wüstit wurde von Diekmann et al., Castle und Surman, Chen und Peterson und anderen untersucht [DIE-82][DIE-87][CAS-67][CHE-75]. Die resultierenden Abhängigkeiten in Gleichungsform sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst und können als Grundlage zur Abschätzung der

Diffusionskoeffizienten genutzt werden. Die Diffusion von Eisenionen in Magnetit ist abhängig vom Sauerstoffpartialdruck des Gases [KOF-88][DIE-87][PET-80]. Je nach Sauerstoffpartialdruck und Temperatur überwiegt die Kationenleitung entweder über Leerstellen oder über interstitielle Plätze, was in den in Tabelle 2-1 angegebenen Gleichungen berücksichtigt ist. Die allgemeine Gaskonstante ist in diesen Gleichungen bereits eingerechnet. Als Sauerstoffaktivität wird diejenige des molekularen Sauerstoffs in der Gasphase verwendet [ATK-83]. Die Diffusionskoeffizienten im Wüstit sind ebenfalls vom Sauerstoffpartialdruck abhängig [CHE-75][YAM-82]. Die angegebenen Gleichungen beziehen sich auf eine Abweichung  $x$  von 0,94 von der stöchiometrischen Zusammensetzung.

**Tabelle 2-1: Berechnung der Diffusionskonstanten in Magnetit und Wüstit.**

Selbstdiffusion von	Quelle	Gleichung für $D$ / (cm <sup>2</sup> /s)	
Sauerstoff in Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (302-550 °C)	[CAS-67]:	$D_{O^{2-}}^0 = 3,2 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{-17000}{RT}\right)$	9
Eisen in Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[DIE-87]	$D_{Fe[V]}^0 = 4,43 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{16800K}{T}\right)$	10
		$D_{Fe[I]}^0 = 7,71 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-73900K}{T}\right)$	11
		$D_{Fe}^0 = D_{Fe[V]} + D_{Fe[I]} = D_{Fe[V]}^0 \cdot a_{O_2}^{2/3} + D_{Fe[I]}^0 \cdot a_{O_2}^{-2/3}$	12
Sauerstoff in Fe <sub>x</sub> O	[YAM-82]	$D_O = 1,2 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-375000}{RT}\right)$	13
Eisen in Fe <sub>x</sub> O	[CHE-75]	$D_{Fe} = 8,6 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-123000}{RT}\right)$	14

## 2.4.2 Diffusion und Diffusionskoeffizienten im Volumen - FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Die Defektverteilung und Diffusionskoeffizienten in FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sind im Temperaturintervall von 500 bis 650 °C nicht untersucht.

Lediglich bei einer Temperatur von 800 °C ist die Diffusion von Eisen und Chrom in der Phase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gemessen worden [GIL-06]. Analog zu Magnetit werden Ionen je nach Sauerstoffpartialdruck auf Kationenleerstellen oder interstitiellen Plätzen transportiert. Die Diffusionskoeffizienten sind um 6 Zehnerpotenzen geringer als in Magnetit.

### 2.4.3 Diffusion und Diffusionskoeffizienten im Volumen und in Korngrenzen

Beruhet das Oxidschichtwachstum auf Volumen- und Korngrenzendiffusion, kann an Stelle des Volumendiffusionskoeffizienten der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}^*$  gemäß Harrison verwendet werden [BER-03] [KOF-88]:

$$D_{eff}^* = D_V + 3 \cdot \frac{\gamma \delta D_K}{d} \quad 15$$

$D_V$	Volumendiffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$\gamma$	Segregationskoeffizient, für Selbstdiffusion gleich 1
$D_K$	Korngrenzendiffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$\delta$	Korngrenzenweite [nm]
$d$	Korngröße [nm]

Nach Ausbildung einer Diffusionsfront ist die Eindringtiefe wesentlich größer als die mittlere Korngröße und Gleichung 15 kann zur Beschreibung des effektiven Diffusionskoeffizienten genutzt werden [BER-03]. Weitere Fälle (Diffusion in Korngrenze, schnelle Diffusion in Korngrenze und Abdiffusion ins Volumen) sind in [BER-03] genau beschrieben. Gemäß Kofstad [KOF-88] lässt sich der Diffusionskoeffizient in der Korngrenze abschätzen:

$$D_K \approx 10^5 D_V \quad 16$$

### 2.4.4 Druckabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient  $D$  kann gemäß der Arrhenius-Boltzmann-Darstellung wie folgt ausgedrückt werden [LAN-84]:

$$D = gfa^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) \exp\left(\frac{-p\Delta V}{kT}\right) \quad 17$$

$D$	Diffusionskonstante [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$p$	Druck [Pa]
$g$	geometrische Konstante
$f$	Korrelationsfaktor
$a$	Gitterkonstante [cm]
$v_0$	Sprungfrequenz [1/s]
$\Delta V$	Volumendifferenz [ $\text{m}^3$ ]
$k$	Boltzmannkonstante [J/K]
$\Delta U$	Aktivierungsenergie [J]
$\Delta S$	Aktivierungsentropie [J]
$\Delta V$	Aktivierungsvolumen [ $\text{m}^3$ ]

Die Diffusionskonstante  $D$  verringert sich mit zunehmendem Druck, wenn das Aktivierungsvolumen positiv ist. Eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten in Eisen mit

dem Druck wird im Bereich von GPa dokumentiert. Für den in dieser Arbeit applizierten Druck wird keine Veränderung der Diffusionskonstanten erwartet [LAN-84].

## 2.4.5 Gastransport über multiple Diffusionswege

In Oxidschichten können sich offene Kanäle bzw. Porennetzwerke bilden, in denen das korrosive Gas bis zum Grundwerkstoff transportiert wird. Der Molekültransport innerhalb dieser Fehlstellen wird bestimmt durch die Zusammenstöße zwischen Molekülen und Kanal- bzw. Porenwänden oder durch Kollisionen zwischen den Molekülen. Mit Hilfe der Knudsenzahl  $K_n$  lassen Bereiche abgrenzen, in den verschiedene Kollisionsmechanismen vorherrschen [ROY-03]:

$$K_n = \frac{\lambda}{d_{Pore}} \quad 18$$

$$\lambda \approx \frac{kT}{\sqrt{2} p \pi d_{Molekül}^2}$$

$\lambda$	mittlere freie Weglänge der Moleküle [m]
$d_{Pore}$	Durchmesser der Pore [m]
$d_{Molekül}$	Durchmesser des Moleküls [m]
$p$	Druck [Pa]
$T$	Temperatur [K]
$k$	Boltzmannkonstante [J/K]

Es wird unterschieden zwischen Knudsendiffusion (free molecular flow), Nichtkontinuumsströmung, Gleitströmung und Kontinuumsströmung [WIJ-98][ROY-03][WAN-07][WAN-08]. Für die Behandlung des Gastransport werden gemäß Wijgaarden et al. zwei vereinfachte Modelle angewandt [WIJ-98]:

### 1. Knudsentransport: $K_n \gg 1$

Wenn die Poren kleiner als die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Moleküle sind, bestimmen die Kollisionen der Moleküle mit den Wänden des porösen Mediums den Transport der Moleküle. Der Fluss lässt sich wie folgt beschreiben:

$$J_A = -D_{Ak} \frac{dC_A}{dz} \quad 19$$

$J_A$	Molekülfluss der Spezies A [mol/m <sup>2</sup> s]
$D_{Ak}$	Knudsendiffusionskoeffizient der Spezies A [m <sup>2</sup> /s]
$C_A$	totale molekulare Konzentration ( $C = p / RT$ [mol/m <sup>3</sup> ])
$z$	Länge [m]

mit

$$D_{Ak} = \frac{d_{Pore}}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad 20$$

$R$	universelle Gaskonstante [J/ (mol K)]
$M_A$	molare Masse der Spezies A [kg/mol]
$d_{Pore}$	Durchmesser der Pore [m]

## 2. Viskoser Fluss: $K_p \ll 1$

Sind die Poren viel größer als die freie Weglänge der Moleküle oder wird der Transport durch einen Druckgradient – bzw. Konzentrationsgradient verursacht, spielen Molekül-Molekül-Kollisionen eine Rolle. Der Fluss wird folgendermaßen beschrieben:

$$J = - \frac{B_0 C}{\mu} \frac{dP}{dz} \quad 21$$

$J$	Fluss [mol/m <sup>2</sup> s]
$B_0$	Permeabilität des porösen Mediums [m <sup>2</sup> ]
$\mu$	Viskosität des Gases
$C = \frac{P}{RT}$	totale molekulare Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]
$P$	Druck [Pa]
$z$	Länge [m]

Die Permeabilität lässt sich nach Wijngaarden folgt abschätzen [WIJ-98]:

$$B_0 = \frac{1}{5S^2} \cdot \frac{\varepsilon_p^3}{(1 - \varepsilon_p)^2} \quad 22$$

$S$	Porenoberfläche pro Einheitsvolumen [1/m]
$\varepsilon_p$	Porosität

Darüber hinaus können bei der Diffusion über Poren und Kanäle andere Diffusionsarten infolge von adsorbierten Molekülen auf den Porenoberflächen etc. eine Rolle spielen. Es sei an dieser Stelle auf die ausführliche Darstellung von R.J. Wijngaarden hingewiesen [WIJ-98].

### 2.4.6 Mischungstheorie

Für die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften von Mischkörpern sowie der Wärmeleitung in Mischkörpern, wurden verschiedene Mischungstheorien entwickelt [RAY-92][OND-78]. Ein Mischkörper besteht dabei aus einem Stoff, in dem eine sekundäre Phase eingelagert ist. Aufgrund der äquivalenten Beschreibung von Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten, lassen sich die abgeleiteten Gleichungen übertragen [KRA-88]. Angewendet auf Diffusionskoeffizienten lautet die Gleichung zur Beschreibung der Diffusion in einem Mischkörper:

$$1 - g_2 = \left[ \frac{D_1}{D} \right]^S \cdot \frac{D_2 - D}{D_2 - D_1} \cdot \left[ \frac{D + nD_2}{D_1 + nD_2} \right]^Z \quad 23$$

$D_1$	Diffusionskoeffizient der Matrix [cm <sup>2</sup> /s]
$D_2$	Diffusionskoeffizient der eingelagerten Phase [cm <sup>2</sup> /s]
$D$	Diffusionskoeffizient der Mischphase [cm <sup>2</sup> /s]
$g_2$	Volumenanteil der eingelagerten Phase, Vol-%

Die Parameter S, Z und n werden durch die Form und die Ausrichtung der eingelagerten Phase bestimmt:

$$n = \frac{1 - (1 - F) \cdot \cos^2 \xi - 2F(1 - \cos^2 \xi)}{2F(1 - \cos^2 \xi) + (1 - F) \cdot \cos^2 \xi} \quad 24$$

$$S = \frac{F \cdot (1 - 2F)}{1 - (1 - F) \cdot \cos^2 \xi - 2F(1 - \cos^2 \xi)} \quad 25$$

$$Z = S - 1 + \frac{2F \cdot (1 - F)}{2F(1 - \cos^2 \xi) + (1 - F) \cdot \cos^2 \xi} \quad 26$$

Der Formfaktor F wird für Kugeln ( $F = 1/3$ ), unendlich lange Zylinder ( $F = 1/2$ ) und Lamellen ( $F = 0$ ) angesetzt. Der Winkel  $\xi$  ergibt sich aus dem Winkel zwischen der langen Halbachse der als Ellipsoid angenäherten Form der Sekundärphase und der Wachstumsrichtung der Oxidschichten [KRA-88].

## 2.5 Transport unter dualen Atmosphärenbedingungen

Die Aufnahme und der Transport von verschiedenen Gasen durch den Stahl sind abhängig von der Löslichkeit der Gase im Stahl, dem Angebot an Molekülen pro Zeit sowie von Temperatur und Druck [GEH-94]. Gemäß Gehrman wird der Fluss durch eine Wand analog zu dem durch eine Membran berechnet [GEH-94]:

$$J = \frac{D_i \cdot c_L^0}{d} \left( p_1^{1/2} - p_2^{1/2} \right) \quad 27$$

$J$	Fluss [mol/cm <sup>2</sup> s]
$D_i$	Diffusionskoeffizient der diffundierenden Spezies [cm <sup>2</sup> /s]
$c_L^0$	Gleichgewichtslöslichkeit von Wasserstoff
$d$	Dicke der Membran [cm]

Sollen die Korrosionsmechanismen unter dualen Atmosphären beschrieben werden, ist die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Atome im Grundmaterial notwendig.

## 2.5.1 Diffusion von Wasserstoff in Eisen

Die Diffusionskonstante von Wasserstoff in Eisen ist eine Funktion der Temperatur:

$$D_H = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

28

$D_H$	Diffusionskoeffizient von Wasserstoff [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$D_0$	Frequenzfaktor [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$Q$	Aktivierungsenergie [ $\text{J/mol}$ ]
$T$	Temperatur [ $\text{K}$ ]
$R$	universelle Gaskonstante [ $\text{J}/(\text{mol K})$ ]

Die im Nachschlagewerk Landolt-Boernstein aufgelisteten Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff wurden als Funktion der Temperatur aufgetragen (Abbildung 2-11). Die drei eng beieinander liegenden Kurven [LAN-1][LAN-4][LAN-5] wurden zu einem Mittelwert zusammengefasst [LAN-84]. Bei 600 °C beträgt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Im Vergleich zur Selbstdiffusion in  $\alpha$ -Eisen bei 600 °C mit  $2,26 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ist die Diffusion von Wasserstoff in Eisen sehr schnell [KUC-82].

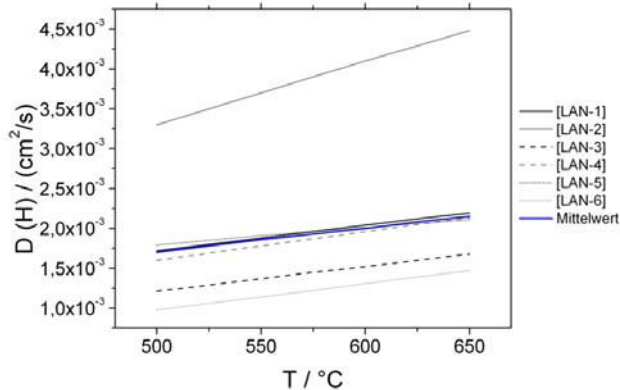


Abbildung 2-11: Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in  $\alpha$ -Eisen.

## 2.5.2 Diffusion von Kohlenstoff in Eisen

Als Diffusionskoeffizient für Kohlenstoff wurde Gleichung 29 und 30 genutzt [LAN-84].

$$\log D = -4,9064 - 0,5199X + 1,614 \cdot 10^{-3} X^2 [m^2 s^{-1}] \quad 29$$

$$X = 10^4 / T [K^{-1}] \quad 30$$

Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 2-12 dargestellt. Bei 600 °C beträgt der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff in Eisen  $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

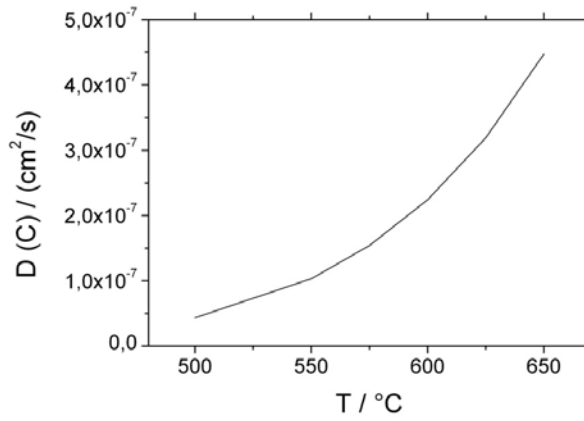


Abbildung 2-12: Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff in  $\alpha$ -Eisen.



### 3 Experimentelle Durchführung

#### 3.1 Versuchsparmeter

In der vorliegenden Arbeit wird die Korrosion von ferritischen und ferritisch-martensitischen Kraftwerksstählen mit Chromgehalten zwischen 0,7 und 11,5 Masse-% in Kontakt mit unterschiedlich druckbeaufschlagten  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (30-70 mol %) -Gasmischungen zwischen 500 bis 650 °C nach einer Versuchszeit von 250 und 1000 h untersucht. Die Gaszusammensetzung von 30 mol % Wasserdampf und 70 mol % Kohlendioxid orientiert sich dabei an dem während des Oxyfuel-Prozesses generierten Verbrennungsgases (Kapitel 1). Die sich einstellenden zusätzlichen Partialdrucke  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  etc. werden in Kapitel 6.5.1 diskutiert. Auf die Zugabe von Schwefeldioxid wurde verzichtet, um das Grundsystem Wasserdampf-Kohlendioxid-Stahl charakterisieren zu können. In Abbildung 3-1 ist das vollständige Versuchsprogramm dargestellt, wobei die Schnittpunkte der gestrichelten Geraden den eingestellten Versuchsparametern entsprechen.

Die durch die Zeitstandfestigkeit der Werkstoffe bestimmten Einsatztemperaturen liegen für die niedrig legierten Stähle im Bereich von 500-525 °C und für die 9-12 % Chrom-Stähle im Bereich von 550-620 °C. Um den Einfluss des Druckes auf den Korrosionsprozess zu evaluieren, wurden Versuche in einer fließenden Atmosphäre aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  unter 1 bar, 30 bar und 80 bar durchgeführt. Hoher Druck erzeugt dabei ein Spannungsfeld, welches die Spannungen im Kraftwerkseinsatz simulieren soll. Die Versuche unter 1 bar wurden an plättchenförmigen Probenmaterial durchgeführt, bei dem die gesamte Probe von  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  umströmt wurde. Die Versuche unter Druck wurden an in Kraftwerken eingesetzten Wärmeübertragungsrohren durchgeführt, die innen unterschiedlich druckbeaufschlagtem  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (30-70 mol %) und außen Laborluft ausgesetzt waren. Die unter Laborluft auf der Außenseite der Rohre gewachsenen Oxide wurden ebenfalls analysiert mit dem Ziel, einen direkten Vergleich zu publizierten Daten zu ermöglichen. Neben dem Einfluss von Druck und Temperatur auf die Korrosion von niedrig legierten Stählen und 9-12 % Chrom-Stählen, wird auch die zeitliche Entwicklung der Korrosionsschichten nach 250 und 1000 h betrachtet.

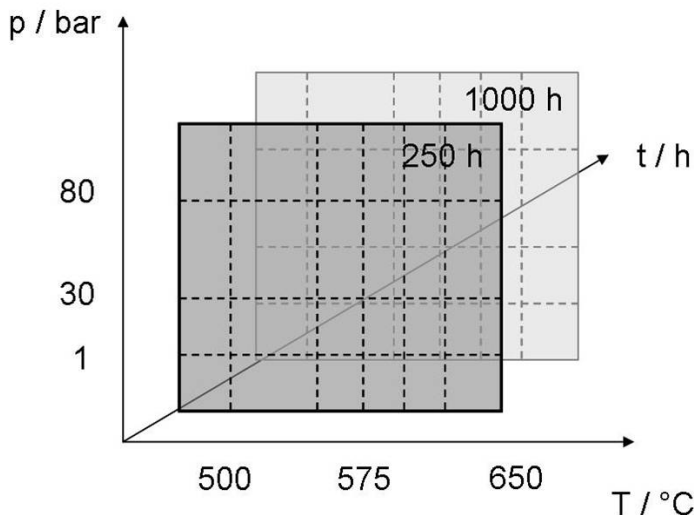


Abbildung 3-1: Versuchsmatrix mit den Versuchsparametern Temperatur, Druck und Zeit.

## 3.2 Werkstoffe

### 3.2.1 Probenmaterial und Dimensionierung der Proben

Für die Versuche unter 1 bar wurden Plättchen mit den Abmessungen 20·10·5 (mm) aus dickwandigen Rohrwänden herausgetrennt. Das Probenmaterial für Versuche unter Druck bestand sowohl aus Wärmeübertragungsrohren mit speziellen Abmessungen (Stahl *T24*, *T92*, *VM12 SHC*) als auch aus eigens für diesen Versuch angefertigten Rohren (Stahl *13CrMo44*, *X20CrMoV12-1*). Tabelle 3-1 gibt die exakten Durchmesser und Wandstärken der Versuchsrohre wieder. Alle eingesetzten Rohre besaßen eine Länge von 1 m.

**Tabelle 3-1: Abmessungen der Versuchsrohre.**

Stahlbezeichnung	13CrMo44	T24	T92	X20CrMoV12-1	VM12 SHC
Außendurchmesser / mm	28	38	38	28	56
Wandstärke / mm	10	8,8	6,3	10	4

Für die eigens für diesen Versuch hergestellten Rohre aus *13CrMo44* und *X20CrMoV12-1* war es notwendig, Durchmesser und Wandstärke zu dimensionieren. Anschließend wurden Rohre durch Tieflochbohren hergestellt. Die Versuchsrohre wurden unter der Bedingung ausgelegt, dass bei einem Innendruck  $p_i$  von 300 bar die maximale Zugspannung  $\sigma_{\Theta, \max}$  und die maximale Druckspannung  $\sigma_{r, \max}$  in der Rohrwand 100 MPa nicht überschreiten soll. Unter Berücksichtigung der genannten Randbedingungen, der kommerziell im Stahlhandel beschaffbaren Abmessungen und der Größe des Versuchsstandes wurde eine Wandstärke von 10 mm bei einem Rohrdurchmesser von 28 mm mit den folgenden Gleichungen errechnet:

$$\sigma_{\Theta, \max} = \frac{p_i(a^2 + b^2)}{b^2 - a^2} \quad 31$$

$$\sigma_{r, \max} = \frac{a^2 p_i}{b^2 - a^2} \cdot \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right) \quad 32$$

$\sigma_{\Theta, \max}$	maximale Zugspannung [Pa]
$\sigma_{r, \max}$	maximale Druckspannung [Pa]
$a$	Innenradius [m]
$b$	Außenradius [m]
$p_i$	Innendruck im Rohr [Pa]

Dabei sind  $a$  der Innenradius und  $b$  der Außenradius des Rohres. Die durch den inneren Druck  $p_i$  (30 und 80 bar) verursachten Spannungen in der Rohrwand eines ideal symmetrischen Rohres sind in Abbildung 3-2 in Abhängigkeit von der Wandstärke für die in dieser Arbeit verwendeten kleinsten (4 mm) und größten Rohrdurchmesser (28 mm) dargestellt. In allen eingesetzten Rohren liegen die Druckspannungen  $\sigma_{r, \max}$  und die Zugspannungen  $\sigma_{\Theta, \max}$  in den Rohrwänden bei Versuchsbedingungen deutlich unter 100 MPa. Während des Experiments wird das Rohr auf der Außen- und Innenseite korrodiert, wodurch der unter Spannung stehende Rohrquerschnitt systematisch reduziert wird. Ist die Korrosionsrate sehr hoch, nimmt die Maximalspannung bei immer kleiner werdender Wandstärke stark zu und die Wahrscheinlichkeit für das Versagen des Rohres steigt.

Während der hier angestrebten Versuchszeiten ist mit einem Verlust von maximal 2 mm gerechnet worden.

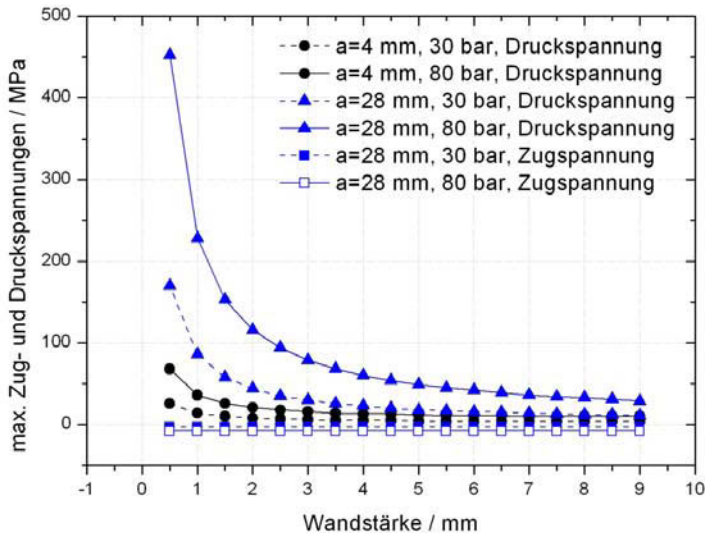


Abbildung 3-2: Maximale Zugspannungen  $\sigma_{\theta, \max}$  und Druckspannungen  $\sigma_{r, \max}$  in den Rohren mit dem kleinsten (4 mm) und größten Durchmesser (28 mm) in Abhängigkeit von der Wandstärke.

### 3.2.2 Werkstoffe und Ausgangsgefüge

Die detaillierte Zusammensetzung der Legierungen wurde von den Herstellern übermittelt und mit Hilfe des an der BAM verfügbaren Funkenemissionspektrometers Spectrolab der Firma Spectro überprüft (Tabelle 3-2). Die Stähle 7CrMoVTiB10-10 (*T24*), X10CrWMoVNb9-2 (*T92*) und *VM12 SHC* wurden freundlicherweise von der Firma Vallorec und Mannesmann zur Verfügung gestellt. Die Werkstoffe *13CrMo44* (Werkstoffnummer 1.7335) und *X20CrMoV12-1* (Werkstoffnummer 1.4922) wurden als Stabmaterial aus dem Stahlhandel bezogen und durch Langlochbohren zu Rohren verarbeitet. Die den Zusammensetzungen entsprechenden Chrom- und Nickeläquivalente sind im Schäffler-Diagramm eingezeichnet (Abbildung 3-3), aus welchem sich die für die Legierungen typischen Gefüge ableiten lassen. Vorab wurde das Ausgangsgefüge für jeden Stahl an Hand von Gefügeaufnahmen überprüft. In Tabelle 3-3 sind die Ausgangsgefüge der Werkstoffe in Form von Plättchen und Rohren als Übersicht zusammengestellt.

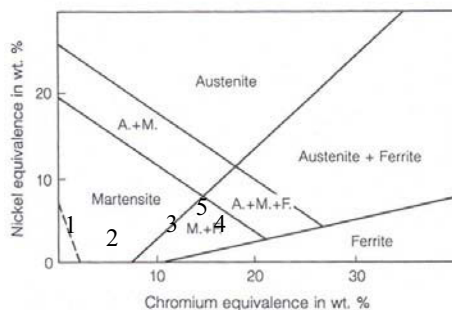
Der warmfeste Werkstoff *13CrMo44* weist in Plättchenform ein zeiliges Walzgefüge aus Ferrit und Perlit auf. Das Rohrmaterial zeigt hingegen ein ferritisches Gefüge, was auf unterschiedliche Wärmebehandlungen zurückzuführen ist. An der Innenseite der Rohre befinden sich kleinere Körner als im Kern des Werkstücks, was aus der Bearbeitung des Rohres resultiert (Langlochbohren). In Kraftwerken findet dieser Stahl Anwendung als Membranwandwerkstoff bis zu Temperaturen von maximal 525 °C. Für den warmfesten Stahl *T24* mit 2,4 % Chrom ist sowohl für die plättchenförmigen als auch für die rohrförmigen Proben ein bainitisches Gefüge typisch. Vor allem im Rohrmaterial sind stark

variierende Korngrößen kennzeichnend. Der Stahl T24 wird bis zu Maximaltemperaturen von 525 °C als Membranwandwerkstoff und Rohrleitungsstahl verwendet.

Die hochwarmfesten Stähle T92, VM12 SHC und X20CrMoV12-1 (Werkstoffnummer 1.4922) mit Chromgehalten zwischen 9 und 12 % gehören laut Schöfflerdiagramm (Abbildung 3-3) zu den Stählen mit ferritisch-martensitischen Gefügen. Ihr Einsatzgebiet im Kraftwerk umfasst den Bereich der Überhitzer und Hauptdampfleitungen, in denen Temperaturen bis maximal 620 °C herrschen. Die Schiffe an den Ausgangsmaterialien des Stahles X20CrMoV12-1 weisen ein martensitisches Gefüge mit im Lichtmikroskop nicht mehr sichtbaren Ferritanteil auf. Am Innenrand der Rohre sind durch den Herstellungsprozess (Langlochbohren) plastisch deformierte Bereiche entstanden, welche sich unter anderem durch kleine Körner auszeichnen. Alle Stähle stammen aus einer Charge, sodass ausschließlich technisch bedingte Gefügevariationen zu erwarten sind. Die Gefüge des T92 und VM12 SHC zeigen Anteile von Bainit. Letzterer Stahl ist eine im Handel nicht verfügbare Neuentwicklung der Firma Vallorec und Mannesmann, die insbesondere für den Einsatz in Dampf konzipiert wurde.

**Tabelle 3-2: chemische Zusammensetzung der untersuchten Eisen-Chrom-Legierungen in Masse-%.**

Stahl		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Ti	W	Co
13 Cr Mo44	min	0,17	-	0,4	0,7	-	0,4	-	-	-	-	-
	max	0,19	0,35	0,7	1,15	0,3	0,6	-	-	-	-	-
	Analyse	0,13	0,28	0,57	0,81	0,19	0,46	-	-	-	-	-
T24	min	0,05	0,15	0,3	2,2	-	0,9	0,2	-	0,05	-	-
	max	0,1	0,45	0,7	2,6	-	1,1	0,3	-	0,1	-	-
	Analyse	0,09	0,22	0,51	2,41	0,17	0,95	0,27	0,01	0,05	-	-
T92	min	0,07	-	0,3	8,5	-	0,3	0,15	0,04	-	1,5	-
	max	0,13	0,5	0,6	9,5	0,4	0,6	0,25	0,09	-	2	-
	Analyse	0,14	0,32	0,45	8,88	0,24	0,36	0,2	0,06	-	2,04	0,02
X20CrMoV12-1	min	0,17	-	-	10	0,3	0,8	0,25	-	-	-	-
	max	0,23	0,5	1	12,5	0,8	1,2	0,35	-	-	-	-
	Analyse	0,2	0,15	0,52	11,3	0,43	0,78	0,29	0,01	-	-	-
VM12 SHC	min	0,12	0,46	0,17	11,5	0,2	0,25	0,21	0,05	-	1,4	1,49
	max	0,13	0,49	0,17	11,5	0,29	0,29	0,26	0,05	0,01	1,5	1,6
	Analyse	0,13	0,46	0,17	11,5	0,2	0,25	0,21	0,05	0,01	1,41	1,49

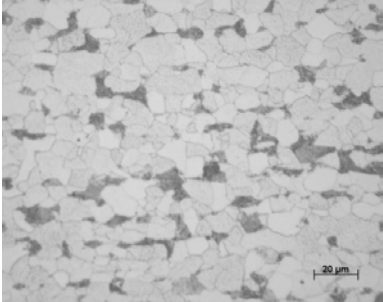


Nr.	Stahl		Cr-Äquivalent	Ni-Äquivalent
1	13CrMo44	min	1,3	5,3
		max	3,0	6,4
2	T24	min	5,0	1,9
		max	6,9	3,6
3	T92	min	10,9	3,0
		max	14,5	6,4
4	X20CrMoV12-1	min	12,5	5,4
		max	17,3	8,2
5	VM 12 SHC	min	15,0	6,9
		max	15,5	8,4

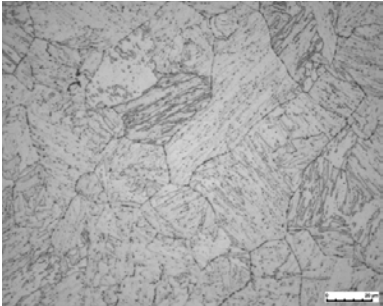
**Abbildung 3-3: Schöffler-Diagramm mit zugeordneten Versuchswerkstoffen.**

**Tabelle 3-3: Gefüge der untersuchten Legierungen.  
Plättchen**

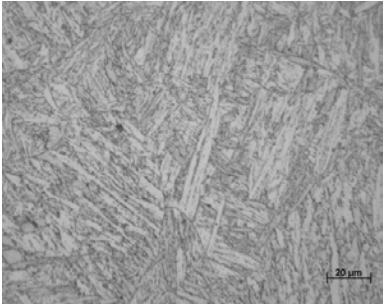
13CrMo44



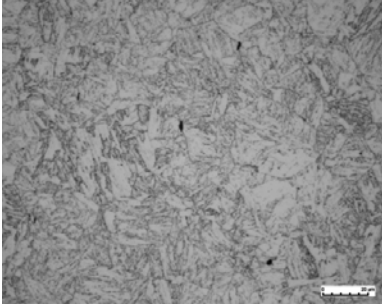
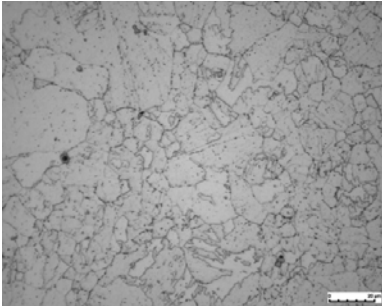
T24



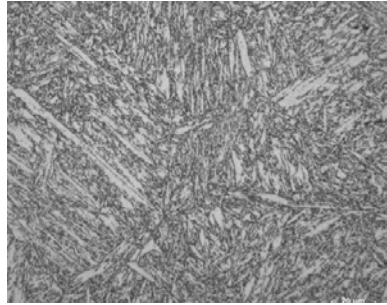
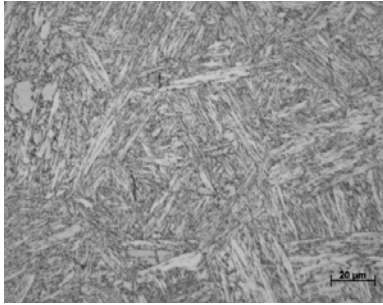
T92



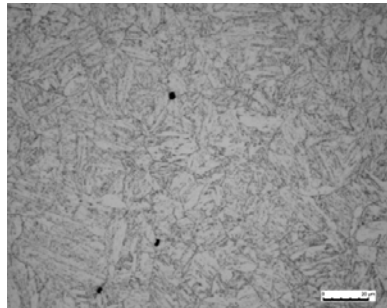
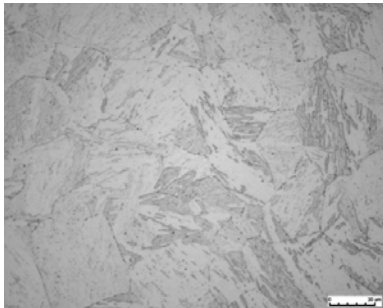
**Rohre**



X20CrMoV12-1



VM12 SHC



### 3.3 Technische Korrosionsanlagen

Die Korrosionsversuche wurden in zwei Anlagen durchgeführt, ein Reaktor für die „drucklos“ geführte Korrosion von plättchenförmigem Material (**OXI**dation-**SIM**ulation-Anlage: kurz Oxisim) und eine **DR**uck-**OXI**dation-**SIM**ulation-Anlage (kurz Droxisim) für die Untersuchung von Rohren unter Druck. Beide Anlagen wurden innerhalb dieser Promotion entwickelt und montiert. Die Konzeption, der Aufbau sowie die stetigen Verbesserungen der Korrosionsanlage Droxisim erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Kranzmann und der Firma Dustec. Die Leistungsfähigkeit und einstellbaren Parameter des technischen Reaktors und der Hochdruckkorrosionsanlage sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Aus dem Betrieb der Hochdruckkorrosionsanlage wurde eine miniaturisierte Anlage zur Korrosion von plättchenförmigen Werkstoffen unter definierter mechanischer Last abgeleitet. Für diese Apparatur wurde Patentschutz beantragt. Das Patent trägt die Nummern DE 10 2007 035 917, EP 0810 4478 und US 12/178,596.

**Tabelle 3-4: Vergleich zwischen Droxisim und Reaktor.**

	Droxisim	Oxisim
p / bar	30 - 350	1
T / °C	RT - 1100	RT - 1200
v / (m/s)	0,001 - 80	0,4 - 1,7 Siehe Liste in Tabelle 3-5
Gas	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	

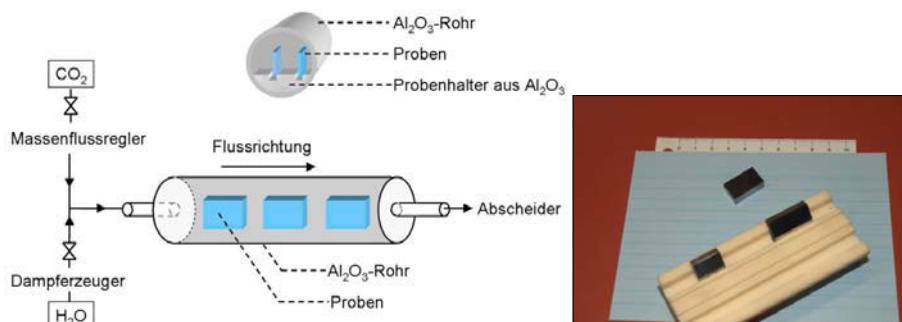
#### 3.3.1 Reaktor Oxisim

Das Konzept des Korrosionsreaktors ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Es handelt sich um ein offenes System ohne Rezirkulierung der korrosiven Gase. Im Dampfstrom werden verschiedene Gase und Gasmischungen eingedüst. Die Palette der einsetzbaren Gase ist in Tabelle 3-5 aufgelistet. Neben der flexibel gestaltbaren Zusammensetzung der Gasmischungen, zeichnet sich diese Anlage durch variabel einstellbare Gasgeschwindigkeiten im Bereich von 0,4 bis 1,7 m/s aus. Der Reaktionsraum wird mit einem Temperaturgradienten überlagert, so dass bei gleich bleibenden Versuchsbedingungen, Werkstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen gleichzeitig korrodiert werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden gleichzeitig 5 Proben bei jeweils 550, 600 und 650 °C korrodiert. Hinter dem Reaktorraum ist ein Abscheider nachgeschaltet, in dem der Dampf kondensiert wird. Nachfolgend kann das Kondensat auf flüchtige Korrosionsprodukte untersucht werden. Die Maximaltemperatur des Ofens liegt bei 1200 °C. Zur Bereitstellung des Dampfes wird ein Dampferzeuger Typ DA-700/710 der Firma Roegi genutzt. Alle Gase wurden auf 150 °C aufgeheizt, um eine Kondensation des Wassers zu vermeiden und um die benötigten Gastemperaturen an den Proben einstellen zu können. Die aufgeheizten Gase werden über eine beheizte Venturidüse bei entsprechend gewähltem Vordruck in den Dampf gemischt. Der Gastrakt ist mit einem Massendurchflussregler für Einzelgase mit integriertem Thermostat der Firma Qcal Messtechnik GmbH ausgestattet, mit dem der Gasstrom variabel zwischen 0,0333 und 1 NL / min einstellbar ist. Für die Einstellung von Gasgemischen mit bis zu 5 Spezies wird ein Gasmischer (Firma Qcal Messtechnik GmbH) eingesetzt, in dem der Gasfluss zwischen 1 und 5 NL/min variiert werden kann. Um den Einfluss der Reaktorwand auf die Korrosion so gering wie möglich zu halten, ist das austenitische

**Tabelle 3-5: einsetzbare Gase.**

Bezeichnung	max. Konzentration / Vol %
N <sub>2</sub>	100
O <sub>2</sub> (Luft)	20,95
CO	100
CH <sub>4</sub>	100
Ar	100
H <sub>2</sub>	100
H <sub>2</sub> O	100
HCN	100
CH <sub>3</sub> OH	100
H <sub>2</sub> S	100
CO <sub>2</sub>	100
N <sub>2</sub> O	100
SO <sub>2</sub>	100
SO <sub>3</sub>	100
NO <sub>x</sub>	100
O <sub>2</sub>	100

Reaktorrohr innen mit einem Aluminiumoxidrohr (99,9999 Masse-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ausgekleidet. Die Befestigung der Proben erfolgt ebenfalls auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probenhaltern der Reinheit 99,9999 Masse-%, in denen die plättchenförmigen Proben aufrecht eingeschoben werden (Abbildungen 3-4 und 3-5). Entsprechend der gewünschten Korrosionstemperatur und des Temperaturprofils des Ofens werden die Proben im Reaktor positioniert. Während der gesamten Versuchszeit zeichnen 8 im Reaktorrohr über 870 mm versetzt angebrachte Mantelthermoelemente (Typ K) die Temperaturen im Reaktorraum auf. Die Thermoelemente werden über HPLC-Verbindungen gasdicht nach außen geführt. Als Abscheider wurde ein wassergekühlter doppelwandiger Behälter konzipiert, der dem heißen Gasgemisch Wärme entzieht und das Destillat in einen Überlaufbehälter leitet (Abbildung 3-6). Der Einsatz des Korrosionsreaktors ist vorteilhaft, da kleine Mengen an Testmaterial schneller verfügbar sind als große, an bestimmte Abmessungen gebundene Testmaterialien. Ungünstig ist, dass keine Möglichkeit zur



**Abbildung 3-4: Prinzipskizze des Korrosionsreaktors.**

**Abbildung 3-5: Proben vor dem Korrosionsversuch im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probenhalter.**



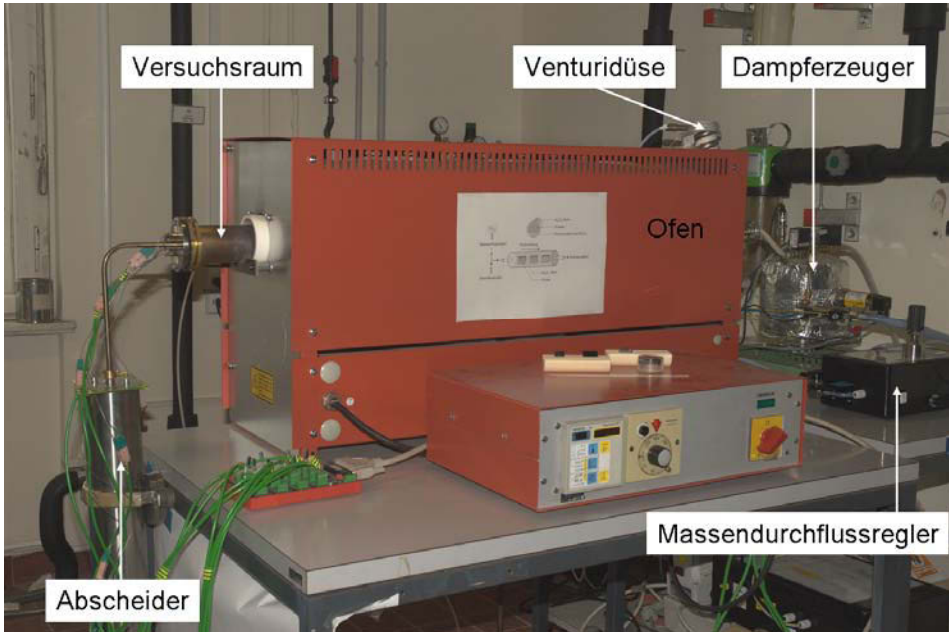


Abbildung 3-6: Korrosionsreaktor für Versuche unter 1 bar .

Überlagerung von thermischer und mechanischer Last vorgesehen ist. Für die weitere Betrachtung ermöglichen die Versuche unter 1 bar Druck durch Vergleich mit den Versuchen unter 30, 80 bar Druck die Bewertung des Druckeinflusses.

### 3.3.2 Hochdruckkorrosionsanlage Droxisim

Die Droxisim-Anlage wurde konzipiert, um Korrosionsexperimente unter den Arbeitsbedingungen der zukünftigen Kraftwerke mit Oxyfuel-Verbrennung durchführen zu können. In der Korrosionsanlage lassen sich die in diesen Kraftwerken auftretenden typischen Temperatur-, Spannungs-, Druck und Strömungsverhältnisse experimentell nachbilden und die korrosive Wirkung der Verbrennungsgase  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$  untersuchen. Prinzipiell ist diese Versuchseinrichtung um weitere Gase erweiterbar. Vorteilhaft ist, dass rohrförmige Proben eingesetzt werden, die der Bauteilform in Kraftwerken entsprechen. Zeitlich aufwändig ist die Beschaffung der Rohre, da die Rohre eine hohe Wandstärke aufweisen müssen und selten aus der laufenden Produktion entnommen werden können. In der Anlage lassen sich Temperaturen zwischen 200 und 1300 °C und Drücke bis zu 350 bar simulieren. Die Gaseschwindigkeiten sind, abhängig vom Rohrdurchmesser, Druck und Massefluss, im Bereich von 0,001 bis 85 m/s einstellbar. Das maximal erzeugbare Dampfvolumen liegt unter Normbedingungen bei 3000 m<sup>3</sup>/h. Die Hochdruckkorrosionsanlage besteht aus einer offenen Dampfstrecke und einem geschlossenen Gaskreislauf. In Abbildung 3-7 sind wesentliche Module der Hochtemperaturkorrosionsanlage wie die Gaskompression (14, 15) mit Gasmischung (24), die Dampferzeugung (19.1, 19.2), die beiden thermisch getrennten Probenhalter (22.1, 22.2) und der Abscheider (34) zur Kondensation des Dampfes sowie zur Gas-Wasser-Trennung gekennzeichnet. Letzteres entspricht auch der letzten Stufe in einer Oxyfuelanlage. Die Gasrückführung ermöglicht es, erhebliche Mengen an Gas ( $\text{CO}_2$ ) einzusparen. Die Anlage

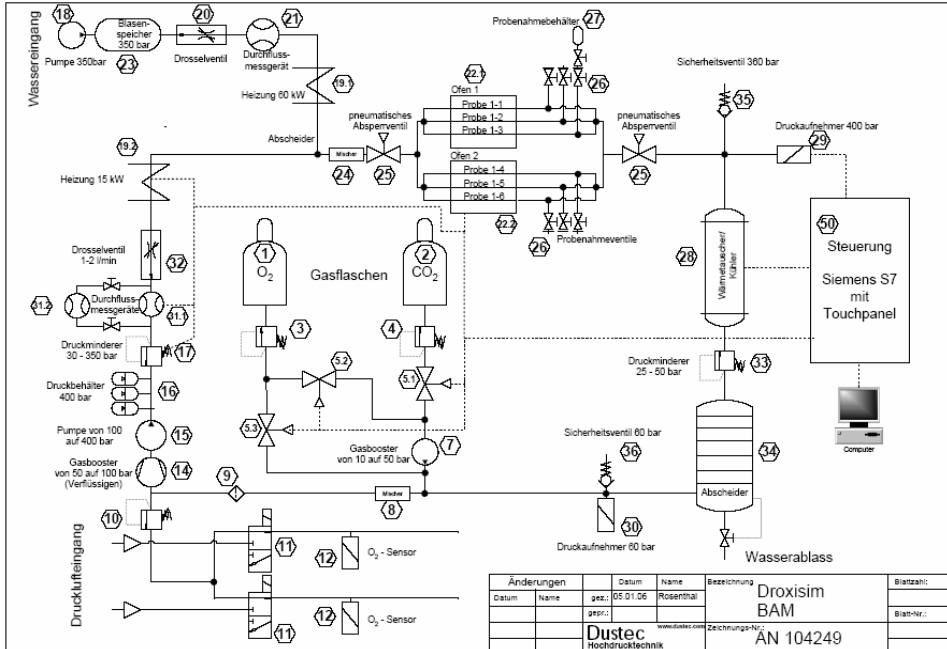


Abbildung 3-7: Aufbau der Droxisim-Anlage.

lässt sich in eine Hochdruckstrecke und eine Niederdruckstrecke unterteilen. Die Hochdruckstrecke umfasst den Bereich hinter den Pumpen (14, 15 und 18) über den Probenraum bis zum Druckreduzierventil (33) und ist zur Sicherheit auf ein Volumen unterhalb von 5 Litern begrenzt. Zur Niederdruckstrecke gehören der Abscheider 34 und die gesamte Strecke der Gasrückführung bis zu den Pumpen (14, 15). Eine solche Unterteilung ist sinnvoll, da in den verschiedenen Bereichen unterschiedliche Zustände des korrosiven Mediums herrschen können, die im Betrieb beachtet werden müssen.

Die Anlage arbeitet SPS-gesteuert und verfügt aufgrund sicherheitsrelevanter Aspekte über diverse Sicherheitseinrichtungen, die bei Überdruck Gas in die Umgebung außerhalb des Labors ableiten oder bei Fehlverhalten ein automatisches Abschalten der Anlage bewirken.

Ein Gasbooster (7) des Typs AG-15 von der Firma Haskel speist den Niederdruckkreislauf mit CO<sub>2</sub> und/oder O<sub>2</sub>. In der Niederdruckstrecke wird das Gas unter einen Druck von 10 bis 50 bar gesetzt. Aus diesem Reservoir erfolgt die Verflüssigung des CO<sub>2</sub> bei 64 bar und die weitere Komprimierung auf Drücke bis zu 100 bar mit Hilfe eines weiteren Gasboosters (14) (Haskel, AG-30). Höhere Drücke sind durch das Zuschalten einer Pumpe (15) (Haskel, Typ ASF-100) erzeugbar, welche einen Maximaldruck von 400 bar bewirken kann. Um ein gleichmäßiges Fließen der komprimierten Gase bzw. Fluide zu ermöglichen und ein Schwingen des Gasflusses durch die Pumpenhübe zu vermeiden, werden die verdichteten Stoffe in drei nacheinander verbundene Vorratsbehälter (16) geleitet. Das Volumen dieser drei Vorratsbehälter ist auf 3 Liter begrenzt. Aus diesem Reservoir wird das verdichtete Fluid CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> über einen Nachdruckregler der Firma Tescom (17) zu Durchflussmessgeräten (31) und Nadelventilen (32) geleitet. Je nach Aggregatzustand (flüssig bzw. gasförmig) müssen unterschiedliche Flussmesser und Nadelventile genutzt werden. Der Massefluss des flüssigen CO<sub>2</sub> sowie des gasförmigen CO<sub>2</sub> wird über zwei getrennt voneinander betriebene Nadelventile des Typs RC200 der Firma Badger Meter Europa GmbH eingestellt. Bei Benutzung dieser Ventile liegen die Gaseschwindigkeiten in den Rohren bei gleichzeitiger

Korrosion von 6 Rohren mit den in Tabelle 3-1 angegebenen Durchmessern zwischen 0,001 und 0,083 m/s. Durch den Einsatz von Nadelventilen der Firma Krohne sind höhere Gasgeschwindigkeiten bis zu 13,8 m/s bei gleichzeitiger Korrosion von 6 unterschiedlichen Rohren einstellbar. Hinter den Dosierventilen erfolgt eine Erhitzung des Gases bzw. des Fluides in 15 kW-Dampferzeugern (19.2) auf eine wählbare Temperatur bis zu 300 °C. Eine Zumischung des Wasserdampfes findet erst hinter den Dampferzeugern und kurz vor den Proben statt (24). Der Wasserdampf wird in einer separaten Strecke, ähnlich der technischen Peripherie für CO<sub>2</sub>, komprimiert (Haskel-Pumpe Typ GSF-60 (18)), dosiert (Badgermeter Typ RC 200 (20) und verdampft (Dampferzeuger mit 60 kW Leistung (19.1)). Die getrennte Verdampfung des verdichteten Gases und Wassers verhindert nicht nur eine vorzeitige Korrosion an den Rohrleitungen im Bereich der Hochdruckstrecke, sondern gewährleistet auch, dass Experimente in reinem Wasserdampf bzw. in reinem CO<sub>2</sub> ohne jegliche Veränderungen an den Moduln durchgeführt werden können. Eine Verwirbelung und Durchmischung der heißen Gase bzw. Fluide wird durch einen statischen Mischer kurz vor den Proben garantiert (24). In den 2 parallel betriebenen Öfen der Firma Gero (Typ F) (22) erfolgt der korrosive Angriff an den rohrförmigen Werkstoffen. Für eine effiziente Arbeitsweise werden zum Aufbringen der thermischen Last zwei Öfen genutzt, in denen je 3 rohrförmige Proben parallel korrodiert werden können. In einem einzigen Versuch können somit 6 Proben parallel zueinander bei identischen Versuchsbedingungen korrodiert werden. Die Öfen können bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen arbeiten, was die gleichzeitige Korrosion von Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen zulässt. Der Probenraum ist mit zwei automatischen Trennventilen (25) von der restlichen Hochdruckstrecke abtrennbar, damit bei einem plötzlichen Druckabfall z. B. durch das Versagen eines Rohres die austretende Gasmenge minimiert wird. Um die hinter den Proben angeordnete technische Peripherie zu schonen, werden die heißen Gase bzw. Fluidgemische nach Durchströmen der Versuchsstrecke durch doppelwandige Kühlrohre geleitet. Ein zuschaltbarer Wärmetauscher (28) sorgt bei Bedarf für weiteren Entzug von Wärme. Der Druckminderer (33) (Typ 26-1000) stellt den Übergang von Hochdruckstrecke zu Niederdruckstrecke dar, in dem der Gasdruck auf unter 50 bar reduziert wird. Das hinter dem Ofen und dem Druckminderer angeordnete Modul Wärmetauscher bzw. Abscheider (34) (Abbildung 3-7) dient dem Entzug von Wärme und der Abspaltung von Wasser aus dem Gasstrom. Der kühle, entspannte und wasserarme Gasstrom wird wieder der Pumpe (14) und damit erneut dem Experiment zugeführt.

Das abgeschlossene Wasser löst unter diesen Bedingungen (geringe Temperatur und hoher Druck) CO<sub>2</sub> und CO. Die Löslichkeiten von CO<sub>2</sub> bzw. CO in H<sub>2</sub>O beträgt 1,7 g/l bzw. 30 mg/l (20 °C). Durch die geringe Löslichkeit von CO und die gute Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser, reichert sich das rückgeführte Gas an CO an. Vor den Pumpen (14, 15) wird dem Gasstrom das fehlende CO<sub>2</sub> wieder zugeführt, sodass das CO<sub>2</sub>-CO-Verhältnis hinter den Proben und vor den Proben identisch ist und sich nur im Bereich des rückgeführten Gases ändert. Anders gesagt, wird das CO<sub>2</sub>-CO-Verhältnis in der Gasmischung nur durch die Kinetik der Metall-Gas-Reaktion und den Zerfall von CO<sub>2</sub> in CO und O<sub>2</sub> bestimmt.

Die im Abscheider kondensierten Bestandteile können aufgefangen und auf gelöste Korrosionsprodukte hin untersucht werden. Welche Legierungselemente flüchtige Phasen bilden und dem Werkstoff entzogen werden, geben Hinweise auf Korrosionsmechanismen und dienen zur Bewertung der Korrosionsanfälligkeit von Werkstoffen. Neben der Analyse des kondensierten Dampfes aus dem Abscheider, kann hinter jedem Rohr dem Gas-/Fluidstrom eine Gasprobe entnommen und untersucht werden (26, 27). Auf der Niederdruckstrecke ist eine Feuchtigkeitsfalle mit dahinter geschaltetem potentiometrischem Sauerstoffsensoren mit einer Auflösung von 100 ppm verbaut (11, 12). Damit wird über die gesamte Versuchszeit der Sauerstoffanteil im CO<sub>2</sub> gemessen.

In Abbildung 3-8 ist die Anlage fotografisch abgebildet und die wichtigsten Module benannt. Im experimentellen Kernstück der Anlage werden rohrförmige Proben eingesetzt, durch die komprimierte Gas- bzw. Fluidgemische geleitet und durch thermische Einwirkung ein korrosiver Angriff am Probenmaterial verursacht werden (Abbildung 3-9). Die strömenden Medien sind druckgeladen und üben auf die Rohrwand Tangential- und Radialkräfte aus. Je

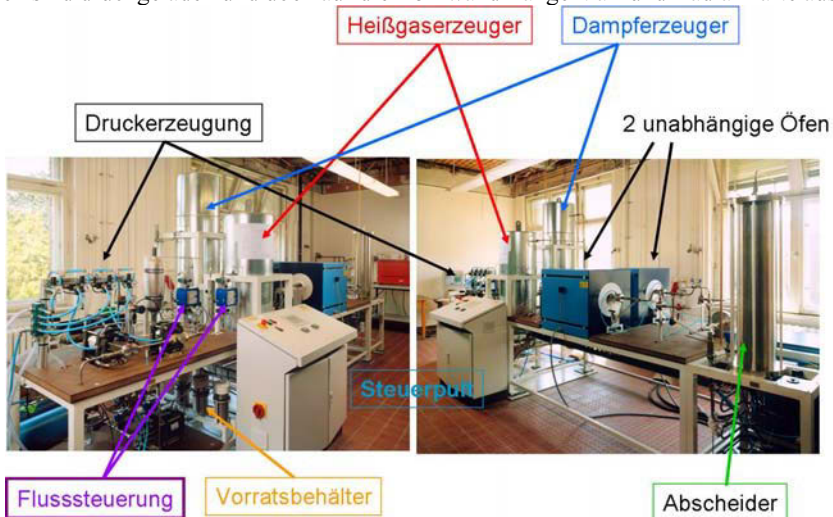


Abbildung 3-8: Druckkorrosionsanlage „Droxisim“ mit Kennzeichnung der Einzelmodule.

nach Temperatur, Zeit und Probenmaterial kann dies zu elastischen Formänderungen, aber auch zu zeitabhängigen Verformungen (Coble-Kriechen) führen. In der vorliegenden Arbeit werden unter den gegebenen Bedingungen gemäß Verformungskarten (Ashby-Maps) keine zeitabhängigen Verformungen erwartet. Entlang der Rohrachse wird ein Temperaturgradient erzeugt, welcher zur Simulation unterschiedlicher Temperaturen in einem einzigen Versuch dient, in denen die Wirkung einzelner Temperaturen untersucht werden, entfallen. Die radiale Wärmeflussrichtung ist äquivalent zur Wärmeflussrichtung im Kraftwerk. Die Dampferzeuger- bzw. Überhitzerrohre nehmen Wärme aus dem Verbrennungsraum auf und geben ihn an Wasser bzw. Wasserdampf ab. Außen ist die Probe der Laboratmosphäre (Luft) ausgesetzt, sodass an der Rohraußenwand Luftoxidation stattfinden kann. Bei der späteren Analyse werden die unter Luft und den Versuchsmedien entstandenen Korrosionsschichten und entstandenen Phasen direkt verglichen.

### 3.3.3 Versuchsbedingungen in den Rohren

Die Abbildung 3-9 zeigt schematisch die Probe während des Korrosionsexperiments. Das Rohr wird von außen durch einen Ofen auf eine ortsabhängige Temperatur  $T_a$  erhitzt. Die Ortsabhängigkeit entsteht durch den fließenden Gasstrom und die gekühlten Enden der Rohre. Das Gas- bzw. Fluidgemisch strömt mit einer Anfangstemperatur  $T_g(0)$  von  $110^\circ\text{C}$  in das Versuchsrohr ein und erhitzt sich auf seinem Weg durch das Rohr. Da Wasser unter hohem Druck bei höheren Temperaturen als  $100^\circ\text{C}$  siedet (Abbildung 3-21), wird der Aggregatzustand von Wasser im Rohr verändert. Die Strömung des Gases bewirkt einen axialen Siedebereich, in dem das Wasser siedet. Das Anfangs- und Endstück des Rohres befindet sich außerhalb des Ofens, wodurch Wärme durch freie Konvektion an die Umgebung abgegeben wird. Durch die Querwärmeleitung entlang der Rohre werden die Anfangs- und Endstücke der Rohre erwärmt und damit Wärme auf das korrosive Medium

übertragen. Im Inneren des Ofens wird das Versuchsrohr und das innen fließende Gas/Fluid erwärmt, wodurch sich die Außenwand-, die Innenwand- und die Fluidtemperatur erhöhen. Zur Charakterisierung der Versuchbedingungen werden im Folgenden die Viskosität sowie Dichte der  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gemische, Strömungsverhältnisse, Gasgeschwindigkeiten, Reynoldszahlen, Druckverluste und die Temperaturverteilung entlang der Rohre dargestellt.

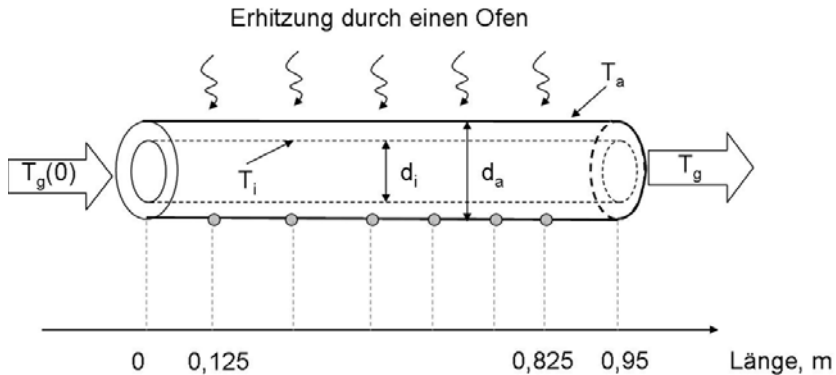


Abbildung 3-9: schematische Darstellung der Versuchsröhre während des Korrosionsprozesses.

### 3.3.3.1 Dichte der $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gemische

Zur Beschreibung der Fließgeschwindigkeiten, Temperaturverteilungen etc. in den Versuchsrohren wurde für das System  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  eine Datenbank mit ca. 4000 Daten zur Dichte in einem Druckbereich von 0,5 – 500 bar und Temperaturbereich von 35-800 °C aus der 2006 verfügbaren Literatur zusammengestellt [ABD-95] [BLE-99] [CRO-90] [DUA-96] [FEN-96] [FRA-59] [FRO-97] [GAL-93] [GRE-69] [MAL-74] [PAT-88] [SHM-80] [STE-91] [WOR-86] [ZAK-84] [ZHA-02]. In den Diagrammen 3-10 bis 3-13 sind die experimentell bestimmten Dichten und die durch das ideale Gasgesetz berechneten Dichten der Gasmischung  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  für einen Druck von 30 bar und 80 bar aufgetragen. Die Abweichung der Dichte vom Idealzustand im Bereich von 100-800 °C bei Drücken von 30 und 80 bar ist höher, je kleiner der Anteil von  $\text{CO}_2$  in der  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Mischung, je geringer die Temperatur und je höher der Druck ist (Abbildungen 3-11 und 3-13). Eine Abweichung vom idealen Gas um weniger als 0,3 % wird für einen Druck von 30 bar oberhalb 500 °C in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen mit  $\text{CO}_2$  Stoffmengenanteilen von mehr als 0,5 erreicht. Bei äquivalenten Bedingungen betragen die Abweichungen zum Idealzustand eines Gases bei einem Druck von 80 bar 0,96 %. Die prozentuale Abweichung zum Idealzustand nimmt mit steigender Temperatur und mit steigendem Anteil an  $\text{CO}_2$  in der Gasmischung weiter ab. Die Abweichung zum Idealzustand ist daher für die in dieser Arbeit relevante Gaszusammensetzung von 0,3  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,7  $\text{CO}_2$  geringer als oben angegeben. Genaue Aussagen sind nicht möglich, da die Messdaten für diese spezielle Gaszusammensetzung fehlen.

Für die nachfolgenden Berechnungen zur Geschwindigkeit in den Versuchsrohren, Reynoldszahlen etc. in den Versuchsrohren wurde wegen der vernachlässigbaren Abweichungen das ideale Verhalten der  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gas- bzw. Fluidmischung vorausgesetzt. Die Gesamtunsicherheit der im Folgenden berechneten Größen Geschwindigkeit und Reynoldszahl setzt sich aus der Abweichung vom idealen Gas, der Messunsicherheit von Druck ( $\pm 1$  bar) und Temperatur ( $\pm 5$  °C) zusammen. Unter Berücksichtigung der genannten Einflussgrößen beläuft sich die Abweichung auf  $\pm 4,5$  % bei 500 °C.

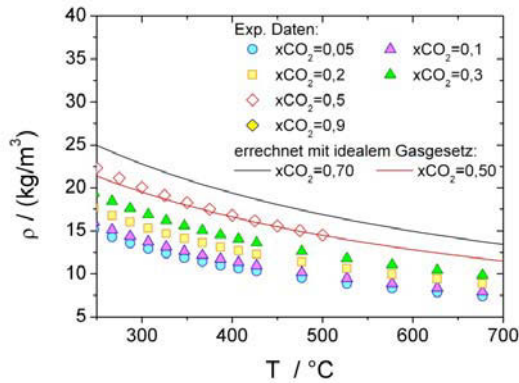


Abbildung 3-10: Dichte von H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Gasgemischen als Funktion der Temperatur bei 30 bar Druck für unterschiedliche Molenbrüche CO<sub>2</sub>, Exp. Daten von [GAL-93], [WOR-86], [PAT-88].

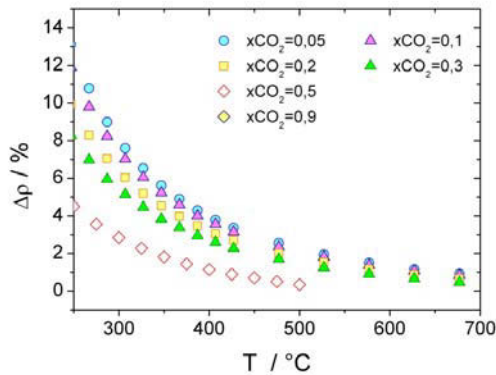


Abbildung 3-11: Abweichung der Messwerte vom idealen Gaszustand bei 30 bar Druck für unterschiedliche Molenbrüche CO<sub>2</sub>.

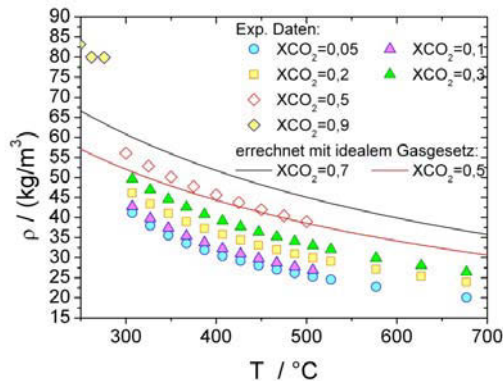
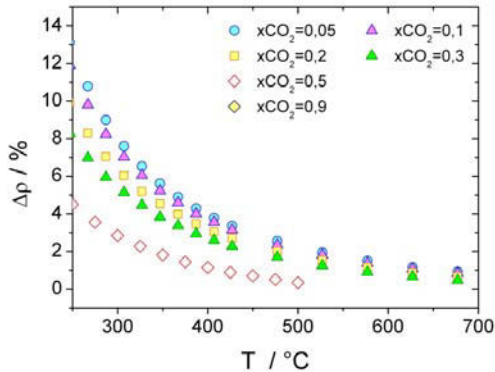


Abbildung 3-12: Dichte von H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Gasgemischen als Funktion der Temperatur bei 80 bar Druck für unterschiedlichen Molenbrüche CO<sub>2</sub>, Exp. Daten von [GAL-93], [WOR-86], [PAT-88].



**Abbildung 3-13: Abweichung der Messwerte vom idealen Gaszustand bei 80 bar Druck für unterschiedliche Molenbrüche  $\text{CO}_2$ .**

Die Gleichgewichtsprodukte der Gasmischung ändern sich mit der Temperatur und dem Druck der Gasmischung, bleiben aber im Bereich von  $10^{-7}$  mol. Damit haben sie keinen signifikanten Einfluss auf die Dichte der Gasmischung. Die Gleichgewichtszusammensetzung des Gases ist für diese Arbeit von Belang und wird in Kapitel 6.5.1 diskutiert.

### 3.3.3.2 Strömungsverhältnisse in den Versuchsrohren

Infolge der Temperaturerhöhung entlang der Rohrachse vergrößert sich die Fließgeschwindigkeit des Gases/Fluids lokal im Rohr. (Abbildung 3-14). Unter der Voraussetzung idealen Verhaltens der Gasmischung wurde die lokal variierende Gasgeschwindigkeit für den kleinsten und größten Rohrrinnendurchmesser auf Basis der temperaturabhängigen Dichte des Gasgemisches abgeschätzt:

$$v_{\text{Gas}} = \frac{\left( \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right) \cdot (M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}_2})}{A \cdot \rho_{\text{Gas}}} \quad [\text{m/s}] \quad 33$$

$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	Massefluss von Wasser [kg/s]
$\dot{m}_{\text{CO}_2}$	Massefluss von Kohlendioxid [kg/s]
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	Molare Masse von Wasser [kg/mol]
$M_{\text{CO}_2}$	Molare Masse von Kohlendioxid [kg/mol]
$A$	Querschnittsfläche der Rohre [m <sup>2</sup> ]
$\rho_{\text{Gas}}$	Dichte der Gasmischung [kg/m <sup>3</sup> ]

Wie in der Abbildung 3-14 zu sehen, ist die Strömungsgeschwindigkeit stark von der Temperatur und vom Durchmesser der Testrohre abhängig. Für das Versuchsrohr mit dem größten Durchmesser von 0,048 m ändert sich die Gasgeschwindigkeit mit der Temperatur nur wenig (0,001-0,002 m/s). Versuchsrohre mit kleineren Durchmessern zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Gasflussgeschwindigkeit von der Temperatur. Die errechneten Daten sind in Anhang A zusammengefasst.

Die lokale Driftgeschwindigkeit des Fluids kann nicht größer werden als die Geschwindigkeit bei der höchsten Temperatur. Zur Beurteilung der Strömung und zur Berechnung der Reynoldszahlen in den Versuchsrohren wurde deshalb die Maximalgeschwindigkeit genutzt.

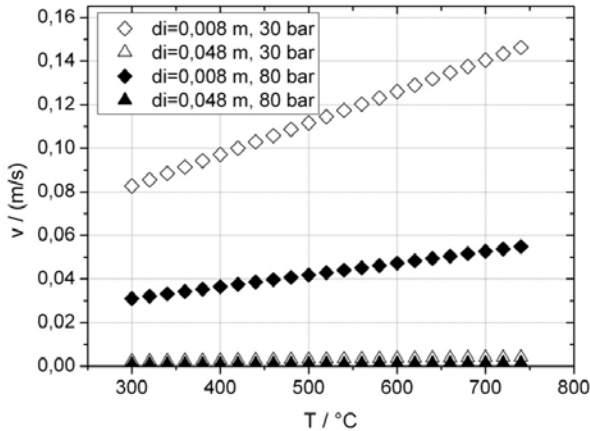


Abbildung 3-14: Geschwindigkeit von kleinstem und größtem Rohrdurchmesser bei einem Druck von 30 und 80 bar als Funktion der Temperatur.

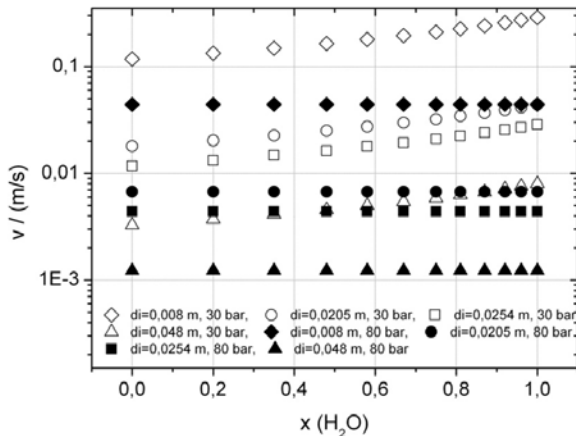


Abbildung 3-15: Gaseschwindigkeit eines  $H_2O-CO_2$ -Gemisches in Abhängigkeit von  $x_{H_2O}$  bei  $T=650\text{ °C}$  und einem Druck von 30 und 80 bar.

Für eine Temperatur von maximal  $650\text{ °C}$  werden lokale Driftgeschwindigkeiten von maximal  $0,13\text{ m/s}$  erreicht. Unter der Annahme eines Masseflusses von  $2,2\text{ kg/h}$  und einer maximalen Gastemperatur von  $650\text{ °C}$  wurde die maximale Gaseschwindigkeit  $v_{Gas}$  für alle im Versuch eingesetzten Rohrdurchmesser ermittelt. Tabelle 3-6 gibt die maximale Gaseschwindigkeit bei 30 und 80 bar in den unterschiedlichen Versuchsrohren wieder. Unter 30 bar Druck hat das Gasmisch eine höhere Geschwindigkeit als unter 80 bar Druck.



**Tabelle 3-6: Maximale Fließgeschwindigkeiten in den verwendeten Versuchsrohren in m/s.**

Druck / bar	di / m			
	0,008	0,0205	0,0254	0,048
30	0,13	0,02	0,013	0,004
80	0,05	0,008	0,005	0,001

Eine Abweichung von der Gaszusammensetzung 70 mol % CO<sub>2</sub> und 30 mol % H<sub>2</sub>O bewirkt eine Veränderung der Driftgeschwindigkeiten. Die Abbildung 3-15 zeigt, dass sich die Driftgeschwindigkeiten im Rohr mit steigenden Anteilen an Wasser vergrößern. Zur Berechnung wurde Formel 33 und die ideale Dichte bei 650 °C benutzt.

### 3.3.3.3 Strömungsart

Grundsätzlich ist zwischen laminarer und turbulenter Strömungsform zu unterscheiden. Der Umschlagpunkt von laminarer in turbulente Strömung wird durch die kritische Reynoldszahl charakterisiert. Für hydraulisch glatte Rohre wird eine kritische Reynoldszahl von 2320 angegeben [DUB-90]. Bei kleineren Werten liegt laminare Strömung vor, d.h. die Fluidteilchen bewegen sich ohne merkliche Querbewegung auf äquidistanten Strombahnen [GLÜ-90]. Hydraulisch glatte Rohre liegen dann vor, wenn das Verhältnis des Rohrdurchmessers  $d_i$  zur Oberflächenrauigkeit  $k$  (Tabelle 3-9) kleiner als die Reynoldszahl ist ( $Re < 65d_i / k$ ). Im vorliegenden Fall liegen hydraulisch glatte Rohre vor.

Die Reynoldszahl wird wie folgt berechnet:

$$Re = \frac{v_{Gas} \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad 34$$

Re	Reynoldszahl
$v_{Gas}$	Gasgeschwindigkeit [m/s]
d	Durchmesser [m]
$\rho$	Dichte [ $kg/m^3$ ]
$\eta$	dynamische Viskosität [Pa s]

Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Reynoldszahl Re sind die Gasgeschwindigkeit und die Viskosität des Gasgemisches. Zur Berechnung der Viskosität wurden die Gleichungen nach Wilke für mäßig komprimierte Gasgemische [VER-86] genutzt:

$$\eta_m^0 = \frac{\eta_1^0}{1 + \frac{x_2}{x_1} \Phi_{12} + \frac{x_3}{x_1} \Phi_{13} + \dots + \frac{x_n}{x_1} \Phi_{1n}} + \frac{\eta_2^0}{1 + \frac{x_1}{x_2} \Phi_{21} + \frac{x_3}{x_2} \Phi_{23} + \dots + \frac{x_n}{x_2} \Phi_{2n}} + \dots + \frac{\eta_n^0}{1 + \frac{x_1}{x_n} \Phi_{n1} + \frac{x_2}{x_n} \Phi_{n2} + \dots + \frac{x_{n-1}}{x_n} \Phi_{n(n-1)}} \quad 35$$

$$\text{mit } \Phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\eta_i^0}{\eta_j^0} \right)^{0,5} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{0,25} \right]^2}{2\sqrt{2} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{0,5}} \quad 36$$

$\eta_n^0$	Viskosität der n-ten reinen Komponente [Pa s]
$x_i$	Molenbruch der i-ten Komponente
$M_{i,j}$	molare Masse der Komponente i,j [kg/mol]

In Abbildung 3-16 ist die berechnete Viskosität für das Gasgemisch  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (70-30 mol %) bei einem Druck von 80 bar exemplarisch dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität der Gasmischung zu. Für eine Temperatur von 650 °C wurde der Einfluss des Wasseranteils systematisch variiert und mit den oben angeführten Gleichungen die resultierenden Viskosität der Gasmischung abgeleitet (Abbildung 3-17). Eine Abweichung von der Testzusammensetzung wirkt sich demzufolge direkt auf die Viskosität der Gasmischung aus. Im Folgenden werden deshalb die Reynoldszahl und die daraus folgende Strömungsart in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung betrachtet.

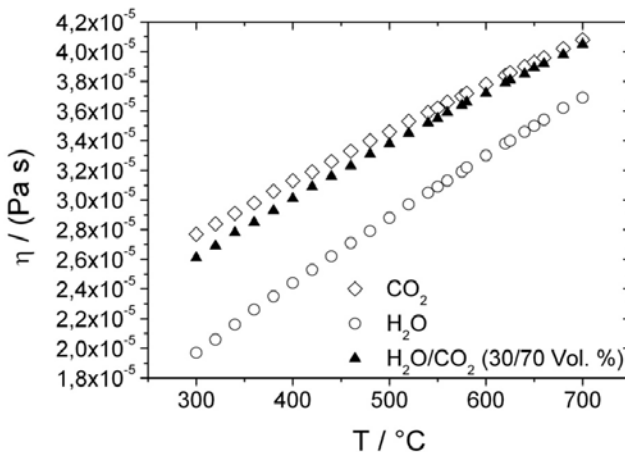


Abbildung 3-16: Viskosität eines Gemisches mit 70 %  $\text{CO}_2$  und 30 %  $\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei 80 bar.

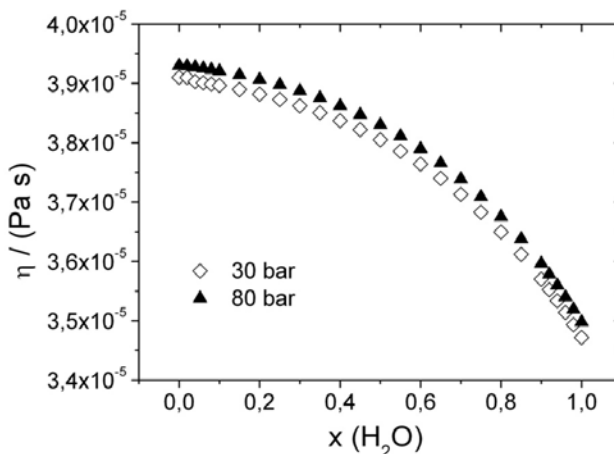


Abbildung 3-17: Viskosität eines  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gemisches in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  bei  $T=650\text{ °C}$  und einem Druck von 30 und 80 bar.

Die mit Hilfe von Gleichung 27 berechneten Reynoldszahlen sind in den Abbildungen 3-18 und 3-19 abgebildet. Die Reynoldszahlen sind für 30 und 80 bar vergleichbar. In allen verwendeten Rohren nimmt die Reynoldszahl deutlich kleinere Werte als 2320 an, d.h. das  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gemisch strömt in allen Versuchrohrn durchweg laminar. Die laminare Strömungsart kann nicht durch eine Erhöhung des Wasseranteils in der Gasmischung in eine

turbulente Strömung umwandeln (Abbildung 3-19). Selbst mit in dieser Versuchsanordnung maximal möglichem Massefluss von 4 kg/h und bei der dann geltenden Reynoldszahl von 1600 ist kein Umschlag in eine turbulente Strömung zu erwarten.

Für Rohre lässt sich eine Anlaufstrecke bestimmen, nach der sich die laminare Strömung im Rohr vollständig ausgebildet hat. In der vorliegenden Arbeit berechnet sich die Gesamtanlaufstrecke als Summe der Siedezone und der Anlaufstrecke (Abbildung 3-20). In der Siedezone wird Wasser verdampft, weshalb die Wandtemperaturen in diesem Bereich konstant bleiben. Durch die Messung der Außenwandtemperaturen der Rohre lässt sich deshalb die Länge der Siedezonen vermessen. Für *13CrMo44* mit dem kleinsten Rohrdurchmesser bzw. für den Stahl *VM12 SHC* mit dem größten Durchmesser beträgt die Siedezone unabhängig vom Druck 5 cm bzw. 7 cm. Mit der Abschätzung nach Schiller [DUB-90] wurde die Anlaufstrecke berechnet:

$$L_A \approx 0,03 \text{ Re} \cdot d \tag{37}$$

$L_A$	Anlaufstrecke [cm]
$d$	Innendurchmesser [cm]
Re	Reynoldszahl

Für alle Versuchsrohre, welche unter einem Druck von 30 bar korrodiert werden, beträgt die Anlaufstrecke 0,14 m und verändert sich bei einem Druck von 80 bar auf 0,138 m.

Für Rohre mit einem Innendurchmesser von 8 mm (*13CrMo44* und *X20CrMoV12-1*) beträgt die Gesamtanlaufstrecke 0,19 m. Für Rohre mit maximalem Innendurchmesser (*VM12 SHC*) von 48 mm wurde eine Gesamtanlaufstrecke von 0,21 m errechnet. Rohre mit Durchmesser im Bereich zwischen 8 und 48 mm zeigen Gesamtanlaufstrecken zwischen 0,19 und 0,21 m.

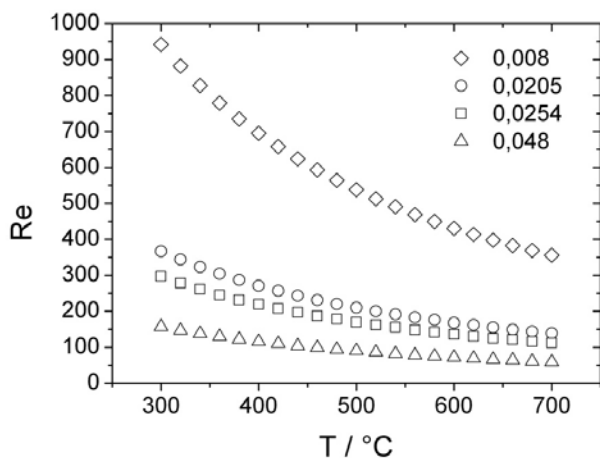


Abbildung 3-18: Reynoldszahl als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Rohrdurchmesser bei einem Druck von 30 bar (70 % CO<sub>2</sub>, 30 % H<sub>2</sub>O) und der Maximaltemperatur von 650 °C.

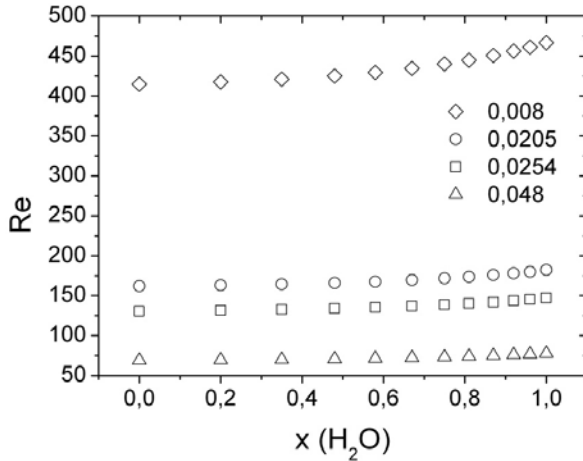


Abbildung 3-19: Reynoldszahl als Funktion des Wasseranteils bei unterschiedlichem Rohrdurchmesser und einem Druck von 30 bar, einer konstanten Temperatur von 650 °C und einem konstanten Massefluss von 2,2 l/h.

Die Proben für licht- sowie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden generell aus Bereichen hinter der Anlaufstrecke entnommen. Die für die Korrosionsuntersuchungen wichtigen Bereiche im Rohr sind daher einer vollständig ausgebildeten laminaren Strömung ausgesetzt, die sich durch die Erhitzung des Rohres nicht in eine turbulente Strömung ändert. Die korrosiven Stoffe H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> liegen bei in dieser Arbeit relevanten Temperaturen und Drücken entweder gasförmig oder überkritisch vor. Der kritische Punkt von CO<sub>2</sub> liegt bei 30 °C und 64 bar. Bei dem Versuchsdruck von 30 bar ist CO<sub>2</sub> demzufolge gasförmig und bei einem Versuchsdruck von 80 bar überkritisch. Wasser liegt in dem in dieser Arbeit relevanten Versuchsbereich dampfförmig vor (Abbildung 3-21). Der kritische Punkt für Wasser wird nicht erreicht. Unter den experimentellen Bedingungen ist somit eine einphasige Gasströmung zu erwarten.

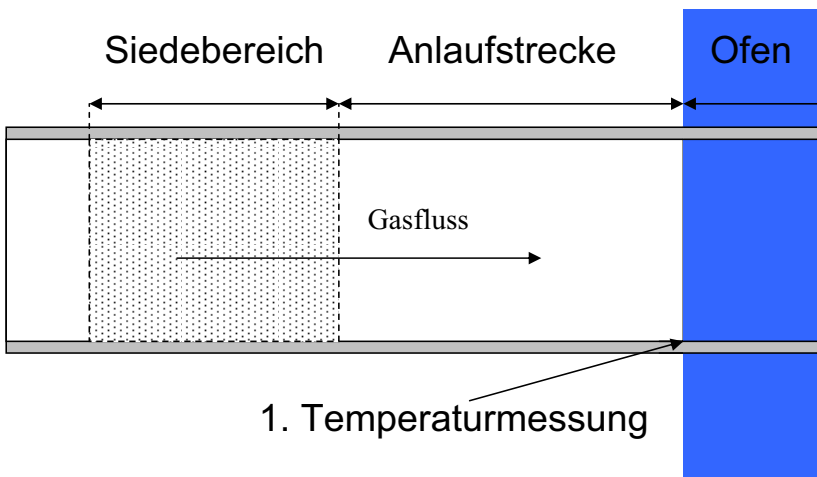


Abbildung 3-20: Siedebereich und Anlaufstrecke in den Versuchsrohren.

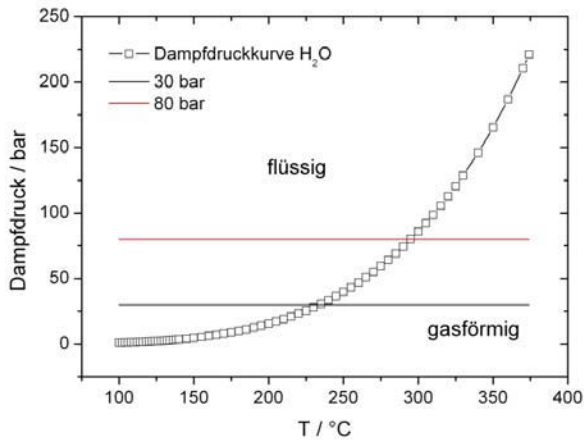


Abbildung 3-21: Dampfdruckkurve für H<sub>2</sub>O.

### 3.3.3.4 Druckverlust

Der Druckverlust in Rohrleitungen wird durch die Reibung des Gases mit der Rohrwand, die innere Reibung im Gas und durch Einbauten wie Krümmer, Kniestücke, Rohrverzweigungen und –vereinigungen, etc. verursacht. Die Reibung des Gases mit der Rohrwand wird vernachlässigt, da hydraulisch glatte Rohre vorliegen. Der Anteil der inneren Reibung wird durch die Viskosität repräsentiert, die wiederum in der Reynoldszahl enthalten ist. Unter Voraussetzung einer konstanten Dichte des strömenden Mediums lautet die Gleichung zur Berechnung des Druckverlustes in durchströmten, geradlinigen Rohren ohne Einbauten:

$$\Delta p = \frac{\rho v_{Gas}^2}{2} \left( \frac{64}{Re} \cdot \frac{l}{d} \right) \quad 38$$

$\Delta p$	Druckverlust [Pa]
$\rho$	Dichte des strömenden Mediums in kg/m <sup>3</sup>
$v_{Gas}$	Strömungsgeschwindigkeit in m/s
Re	Reynoldszahl
l	Rohrlänge [m]
d	Durchmesser der Rohrleitung [m]

Mit Gleichung 38 und unter der Annahme der maximalen Gasgeschwindigkeiten wurde der maximale Druckverlust als Funktion der Temperatur jeweils für den kleinsten und den größten Rohrdurchmesser abgeschätzt. In Abbildung 3-22 ist der maximale Druckverlust als Funktion der Rohrkoordinate aufgetragen. Er beträgt im Rohr mit dem kleinsten Durchmesser von 8 mm und den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten bei 30 bar 1,8 Pa und für den größten Rohrdurchmesser bei 30 bar ca. 0,0005 Pa (1 bar entsprechen 100000 Pa). Der Einfluss des Druckverlustes ist bei einem Gesamtdruck von 30 und 80 bar gering (Abbildung 3-22) und kann für alle nachfolgenden Diskussionen vernachlässigt werden.

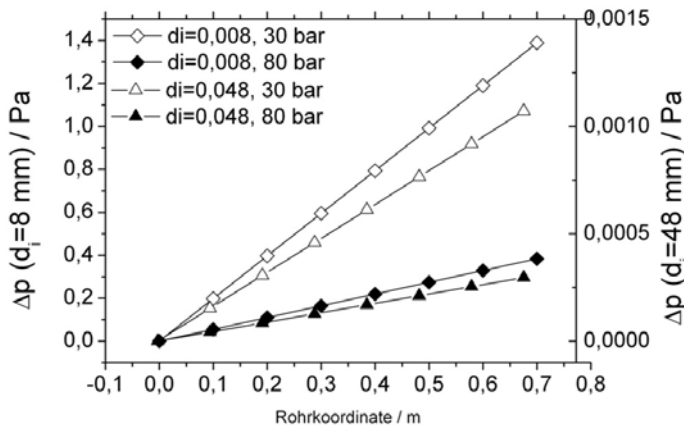


Abbildung 3-22: maximaler Druckverlust entlang der Rohrachse für den kleinsten und den größten Rohrdurchmesser.

### 3.3.3.5 Temperaturverteilung

Die Temperatur an der Außenwand der Rohre wird über die gesamte Versuchsdauer an je 6 verschiedenen Positionen mit Hilfe von Thermoelementen (Typ N) gemessen (Abbildung 3-9). Die Thermoelemente werden bei einer Rohrwandstärke von 10 mm in 1,5 mm tief eingefräste Nuten angebracht. Für Versuchsrohre mit geringeren Wandstärken erfolgt die Anheftung der Thermoelemente mit Metallband. Alle Thermoelemente sind während des Versuchs durch einen Hochtemperaturkleber von der Ofenatmosphäre isoliert, damit der Kontakt zum Metall sichergestellt wird und die Oberflächentemperaturen der Rohre möglichst exakt gemessen werden können. Die Thermoelemente sind an 6 verschiedenen Positionen entlang eines Einzelrohres angebracht: 0,125 m (Ofeneingang), 0,358 m, 0,475 m (Mitte des Ofens), 0,591 m, 0,65 m und 0,825 m (Ofenausgang) (Abbildung 3-9). Mit Hilfe der gemessenen Temperaturen wurde der Temperaturverlauf auf der Außenseite der Rohre nachgestellt. Ziel der Messung der Außenwandtemperaturen ist, die Temperaturen an der Innenwand sowie die Fluidtemperatur zu berechnen. Mit der Kenntnis der Innenwandtemperaturen lassen sich Schnitte bei definierten Temperaturen setzen und auswerten. Voraussetzung zur Simulation der Innenwandtemperaturen sind die Kennwerte Wärmeübergangszahl  $\alpha$ , Wärmekapazität  $c_p$  des korrosiven Mediums und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der Stähle, deren Berechnung im Anhang B dargestellt ist. Die für die Kalkulation der Innenwand- und Fluidtemperatur notwendigen Stoffwerte sind in Tabelle 3-7 zusammengefasst.

Tabelle 3-7: Kennwerte zur Berechnung der Innenwand- und Fluidtemperaturen.

Stahl	$d_i$ m	w m	$\lambda$ W/(mK)	$\alpha$ / (W/(m <sup>2</sup> K))	
				30 bar	80 bar
13CrMo44	0,008	0,01	40	27,6	28,0
X20	0,008	0,01	21	27,6	28,0
T24	0,0205	0,0088	35	10,8	10,9
T92	0,0254	0,0063	29,2	8,7	8,8
VM12 SHC	0,048	0,004	28,2	4,6	4,7

Die gemessenen Außenwandtemperaturen wurden mit einem Polynom 4-ten Grades interpoliert. Auf dieser Basis erfolgt die Berechnung der Innenwandtemperatur numerisch mit dem Programm INSTATCP bis sich der stationäre Zustand einstellt. Der stationäre Zustand, d.h. keine Änderung der Fluidtemperatur mit der Zeit, wird in Abhängigkeit von der Position bereits nach 200 s in allen Bereichen erreicht (Abbildung 3-24).

In Abbildung 3-23 ist der Verlauf der Temperaturen auf der Außenseite und der Fluidtemperatur auf der Innenseite beispielhaft für den Stahl *13CrMo44* dargestellt. Die Proben aus *13CrMo44* und *X20CrMoV12-1* sind mit 10 mm Wandstärke die Proben, bei denen der Einfluss der Wand auf die Temperaturverteilung am stärksten ist. Trotzdem beträgt der Unterschied zwischen der Außenwandtemperaturen und der Innenwandtemperaturen maximal - 1 K, weshalb die Kenntnis der Außenwandtemperaturen für die Bestimmung der Innenwandtemperaturen ausreichte. Es wurde weiterhin simuliert, dass das Aufwachsen einer Oxidschicht den Temperaturverlauf nicht beeinflusst. Die Innenwandtemperatur erhöht sich um + 2 K, wenn eine Oxidschicht von 2 mm Stärke aufgewachsen ist. Für das Rohr mit dem größten Durchmesser beträgt die Differenz zwischen Außen- und Innenwandtemperatur maximal 0,6 K. Es wurde eine Variationsrechnung mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der Stähle gemäß Tabelle 3-7 durchgeführt, um den Einfluss auf das Temperaturprofil zu prüfen. Die Variationsrechnung ergab eine Unsicherheit von kleiner als 0,1 K für das errechnete Temperaturprofil.

Die Position der Versuchsrohre im oberen oder unteren Teil des Ofens könnte zusätzlich das Temperaturprofil entlang und senkrecht zur Rohrachse bestimmen. Infolge der Konvektion, erwärmen sich die Rohre im oberen Bereich des Ofens stärker als im unteren Teil (Kamineffekt). Dies wird an Hand von Oxidschichtmessungen experimentell überprüft (Kapitel 4.2.4).

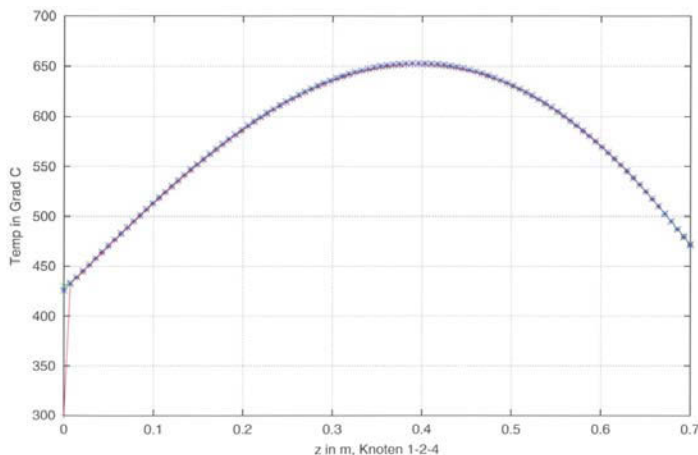


Abbildung 3-23: Verlauf der Außenwand- und Fluidtemperatur am Bsp. *VM12 SHC* ( $z$  ist die Rohrlänge).

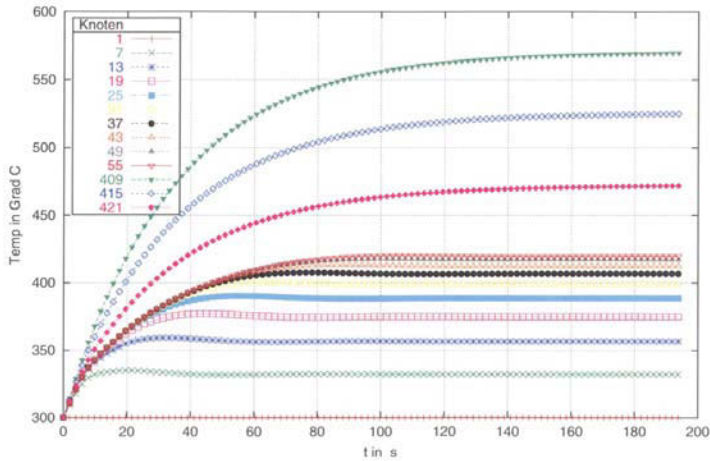


Abbildung 3-24: Einstellung des stationären Zustandes.

### 3.3.4 Zusammenfassung und Vergleich der Versuchsbedingungen

Tabelle 3-8 fasst die in den Rohren und im Reaktor an den plättchenförmigen Proben herrschenden Bedingungen zusammen. In beiden Anlagen, Oxisim und Droxisim, werden die Gase in laminarer Strömung über die Proben geführt. Die Flussgeschwindigkeit im Reaktor und damit an den Proben beträgt 0,5 m/s. Im Vergleich hierzu werden die Rohre unter Druck mit unterschiedlichen, aber generell niedrigeren Gasgeschwindigkeiten beaufschlagt (0,001-0,13 m/s). Unter den gegebenen Gasbedingungen kann das Gas seine Gleichgewichtsbedingungen einstellen [LIL-97][RAS-08]. Die Zusammensetzung der Gasmischung unter Gleichgewichtsbedingungen ist in Kapitel 6.5.1 angegeben.

Tabelle 3-8: experimentelle Bedingungen.

	Droxisim	Reaktor
Gaszusammensetzung	30 mol % H <sub>2</sub> O, 70 mol % CO <sub>2</sub>	
p / bar	30, 80	1 bar
T / °C	500, 550 575, 600, 625	550, 600, 650
$v_{\max}$ / (m/s)	<b>bei 30 bar</b>	
13CrMo44	0,13	0,5
T24	0,02	0,5
T92	0,0254	0,5
X20CrMoV12-1	0,008	0,5
VM12 SHC	0,004	0,5
$v_{\max}$ / (m/s)	<b>bei 80 bar</b>	
13CrMo44	0,05	0,5
T24	0,008	0,5
T92	0,005	0,5
X20CrMoV12-1	0,05	0,5
VM12 SHC	0,001	0,5



### 3.4 Präparation und Analysemethoden

#### 3.4.1 Rauheit der Proben

Das rohrförmige Probenmaterial wurde mit einer technischen Oberfläche in den Versuchsstand eingesetzt. Die Rauheiten wurden entlang von fünf Linien parallel zur Rohrachse ( $R_a(II)$ ) und entlang einer Linie in Umfangsrichtung ( $R_a(I)$ ) mit einem Laser Profilometer Polaris MFC (Modell 08, 1999) der Firma UBM Messtechnik GmbH vermessen. Die für die Versuchsrohre ermittelten mittleren Rauheiten  $R_a$  sind in Tabelle 3-9 zusammengefasst. Die Oberfläche des plättchenförmigen Probenmaterials wurde mit 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste poliert. Die mittleren Rauheiten betragen 0,01  $\mu\text{m}$ .

**Tabelle 3-9: Rauheit  $R_a$  der Innenrohrwand.**

Stahl	$R_a(I) / \mu\text{m}$	$R_a(II) / \mu\text{m}$
13CrMo44	0,8	1,1
T24	3,89	3,98
X20CrMoV12-1	1,88	1,432
VM12 SHC	3,83	4,022

#### 3.4.2 Probennahme und -präparation

Die Präparation der auf unterschiedlichen Stählen aufgewachsenen Oxide ist für die Bewertung des Oxidschichtwachstums bzw. der Korrosionsvorgänge wesentlich. Erschwerend zu spröden, leicht abplatzenden Oxiden und den stark variierenden Eigenschaften Härte und Abriebverhalten kommt hinzu, dass die Oxide in den Rohren sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite aufwachsen und untersucht werden sollen. Die für Oxidschichten normalerweise angewendete Präparationstechnik mit Goldbedampfung und galvanischer Nickelabscheidung konnte für die Versuchsrohre nicht eingesetzt werden. Um Aussagen bezüglich des Oxidschichtwachstums überhaupt treffen zu können, war es notwendig, eine auf Rohre, Oxidschichten und unterschiedliche Stähle zugeschnittene Präparationsroutine zu entwickeln [NIT-06].

Zusammenfassend sind die entwickelten Routinen in Tabelle 3-10 wiedergegeben. Abweichend von herkömmlichen Präparationsroutinen muss die Oxidschicht vor dem Trennvorgang mechanisch fixiert werden. Die inneren und äußeren Oxidschichten werden mit Epoxidharz fixiert, dessen Haftung an den Oxiden durch einen Imprägnierspray verbessert wird.

**Tabelle 3-10: Präparationsroutine.**

Präparationsvorgang	Stufe	niedrig legiert	hoch legiert
Imprägnieren		Merck Fixationsspray für Zytodiagnostik	
Auffüllen		EpoxiCure	
Trennen		Accutom, 0,01mm/s Vorschub, 357CA, Axitom	
Einbetten		EpoxiCure, Vakuumeinbetten	
Imprägnieren			
Schleifen	320	x	x
mit Körnung	600	x	x
	1200	x	x
Polieren mit Diamant	6 $\mu\text{m}$		x
	3 $\mu\text{m}$	x	x
	1 $\mu\text{m}$		x
	0,04 $\mu\text{m}$	x	x
Finish-Politur	OPS-Suspension	x	x

Während des Versuchs wurden an sechs verschiedenen Stellen entlang des Rohres, die Temperaturen über die gesamte Versuchszeit aufgezeichnet. Anhand dieser Stützstellen wird ein Temperaturprofil errechnet, das sich entlang der Rohrachse ausbildet (Kapitel 3.3.3.5). An entsprechenden Positionen, die charakteristisch für bestimmte Temperaturen sind, erfolgt die Entnahme der Probe. Generell wurden zur Auswertung Positionen im aufsteigenden Ast des Temperaturprofils ausgewertet, da dort nach Meinung des Autors mit einer geringeren Beeinflussung der Gaszusammensetzung zu rechnen ist als im fallenden Ast des Temperaturprofils (Vgl. Abbildung 3-23). In Abbildung 3-25 ist beispielhaft ein Trennplan mit den Entnahmestellen und Temperaturen zu sehen. Die Proben werden mit geringem Vorschub herausgetrennt, um die Oxidschichten so wenig wie möglich zu beschädigen. Auf den entnommenen Schliffen wurden die Lage im Ofen, sogenannte Himmelsrichtungen, markiert. Nord war dabei der oberste Scheitelpunkt und Süden der unterste Scheitelpunkt auf dem Rohr. Diese Markierungen dienen zur Analyse von richtungsabhängigem Wachstum, das sich infolge von Temperaturunterschieden (Kapitel 3.3.3.5) etc. ausbilden kann.

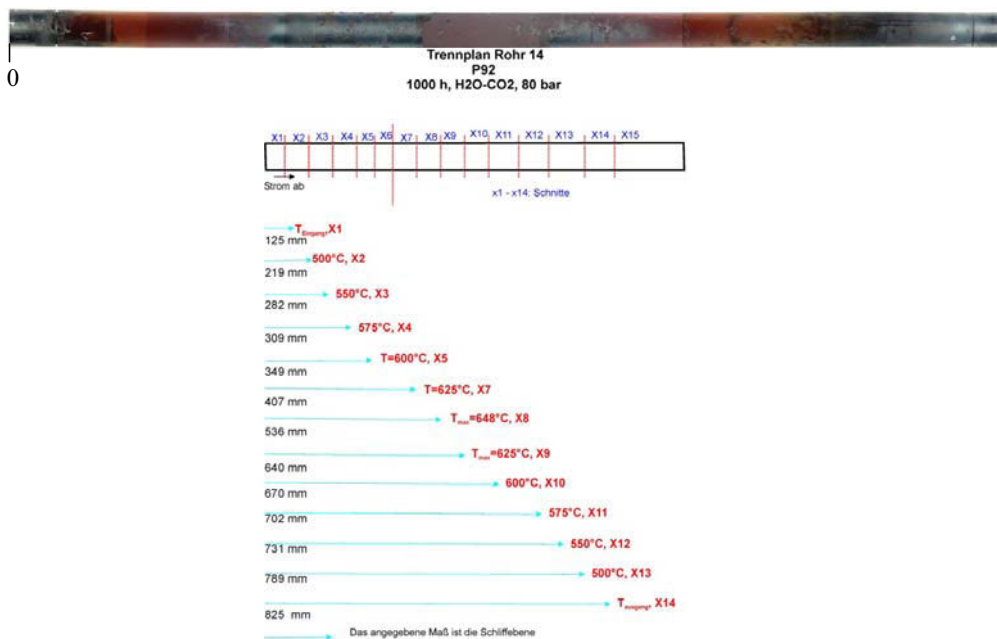


Abbildung 3-25: Trennplan für ein korrodiertes Rohr.

### 3.4.3 Analysemethoden

Folgende Untersuchungen wurden an den präparierten Proben durchgeführt:

#### Lichtmikroskopische Untersuchung:

Zur lichtmikroskopischen Bewertung der Korrosionsprodukte auf den Rohrrinnen- und Rohraußenseiten (Rohr: Querschliffe, Plättchen: Längsschliffe) sowie zur Charakterisierung der Gefüge von Oxid und Stahl wurde ein Auflichtmikroskop MeF3A der Firma Reichert genutzt. Während des Präparationsprozesses runden die Oxidschichten in Richtung Einbettmittel ab. Um tiefscharfe lichtmikroskopische Aufnahmen zu erstellen, wurden Stapelbilder erzeugt und mit der Software Analysis Docu der Firma Olympus rechnerisch übereinander gelegt.

### Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe von Oberflächenuntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop SEM/EDX, LEO 1520 VP wurden Linienanalysen über der Oxidschicht bis tief in das Grundmaterial sowie Punktanalysen in der Oxidschicht durchgeführt. Lokale Unterschiede in der Phasenzusammensetzung der Oxidschichten, Ausscheidungen im Grundmaterial etc. wurden im Rasterelektronenmikroskop sichtbar gemacht und waren wegweisend für die nachfolgenden Analysen. Aufgrund der Notwendigkeit, Graphit bzw. kohlenstoffhaltige Ausscheidungen zu analysieren, wurde auf das Bedampfen der Proben (z.B. mit Kohlenstoff) verzichtet. Die alternative Bedampfung mit Gold kam aufgrund der schlechten Bild- und Kontrastverhältnisse ebenfalls nicht in Frage. Um Aufladungseffekte zu vermeiden und trotz fehlender Bedampfung optimale Abbildungsverhältnisse zu schaffen, wurde das Metall mit Leitsilber und/oder Aluminiumfolie kontaktiert. Waren trotz guter Kontaktierung, Aufladungseffekte und ein Driften der Aufnahme zu verzeichnen, wurde mit geringem Druck an Stickstoff im Rezipienten gearbeitet.

### Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Untersuchungen der Proben wurden mit der JEOL-Mikrosonde JXA-8900 RL untersucht. Analog zur rasterelektronischen Untersuchung, wurde der Stahl mit Aluminiumfolie bzw. Leitsilber bei fehlender Kohlenstoffbedampfung kontaktiert. Zur Darstellung von Diffusionsprofilen wurden für jede Probe drei quantitative Reihenanalysen mit 15 kV Beschleunigungsspannung, 20 nA Probenstrom und einer Schrittweite von 10 µm durchgeführt. Da durch die Analysen im Allgemeinen ein Kontaminationsring von 10 µm Durchmesser pro Messpunkt erzeugt wird, wurde jeweils eine zweite Reihe parallel mit identischer Schrittweite und Strahlgröße gelegt. Der Abstand zur ersten Analysereihe betrug 10 µm, wobei die Einzelmesspunkte zusätzlich um 5 µm voneinander versetzt waren. Anreicherungen, Ausscheidungen etc. wurden mittels Elementverteilung mit den Messbedingungen 15 kV, 150 nA auf einer Fläche von 250 µm·250 µm (Schrittweite 1 µm, Zählzeit 50 ms) sichtbar gemacht. Quantitative Punktanalysen in der Oxidschicht und dem Grundmaterial fanden mit 15kV Beschleunigungsspannung, 20 nA Probenstrom statt. Die Mikrosonde wurde kalibriert, um den Kohlenstoffgehalt und Kohlenstoffdiffusionsprofile möglichst genau zu messen. Hierfür wurden zertifizierte Proben mit einem definierten Kohlenstoffgehalt gemessen und in einer Kalibrierkurve hinterlegt.

### Transmissionselektronenmikroskopie

Proben, die mit Hilfe von ESMA und REM nicht zu analysierende Phasen in der Oxidschicht oder dünne Oxidschichten von unter 50 µm Größe aufwiesen, wurden mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops JEOL 4000FX (Beschleunigungsspannung 400 kV) untersucht. Die Proben wurden in einer FIB (Fokussierende Ionenstrahlanlage) präpariert, mit der Lamellen von 10·30·1 µm Größe durch beschleunigte Ga<sup>+</sup>-Ionen exakt herausgetrennt werden können. Die TEM-Lamelle wird nach der FIB-Präparation unter Anwendung der „*lift out technique*“ aus dem Grundmaterial oder der Oxidschicht herausgelöst und auf ein mit Kohle belegtes Trägernetz gebracht. Aufgrund der Magnetisierbarkeit der Proben, musste ein zweites Trägernetz auf die Probe gelegt werden, mit der ein Verrutschen, Aufstellen oder gänzlicher Verlust der Probe während der Untersuchung vermieden wird. Die Elektronenbeugungsverfahren SAD (*Selected Area Diffraction*) und EDX-Analyse wurden zur Ermittlung der einzelnen Phasenbestandteile eingesetzt.

### Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) und Atomabsorptionsspektrometrie (ET-AAS)

Während der Korrosionsversuche wurde kondensierter Dampf alle 24 Stunden aus dem Abscheider aufgefangen und chemisch analysiert. Unverdünnt wurden die Kondensatproben mit Hilfe der Atomemissionsspektrometer HORIBA Jobin Yvon Ultima 2 CHR mit induktiv gekoppeltem Plasma ausgewertet. Ausgewählte Proben wurden mit einem

elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometer AA-Spektrometer Perkin Elmer 4100 ZL mit Zeeman-Untergrundkompensation analysiert. Die Unsicherheit der mit ICP-OES und AAS erhaltenen Analysenergebnisse liegt in der Regel unter 5 %.

#### Design Expert 7

Mit Hilfe der Software Design Expert 7 zur statistischen Versuchsplanung und –auswertung wurde für jeden Werkstoff die Abhängigkeit des Schichtdickenwachstums von der Temperatur und vom Druck mit einem  $2^2$ -Faktor Design ausgewertet. Nähere Informationen zur statistischen Versuchsplanung bzw. statistischen Analyse mit Varianz- und Regressionsfunktionen sind in „Statistics for Experiments“ behandelt [STA-78]. Bei der Analyse der Schichtdicke  $y$  wird ein lineares Modell in vorbestimmten Temperatur- und Druckintervallen in der mathematischen Form:

$$y = a_0 + a_1T + a_2p + a_3T \times p \quad 39$$

aufgestellt. Die dabei berechneten Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$  geben die Stärke der Wirkung von Temperatur und Druck auf das Oxidschichtwachstum quantitativ wieder. Der Koeffizient  $a_3$  repräsentiert die Stärke der Wechselwirkung von Druck und Temperatur auf das Oxidschichtwachstum in diesem linearen Modell. Ist  $a_3$  signifikant, dann wirken Temperatur und Druck in diesem mathematisch-statistischen Modell nicht unabhängig voneinander. Das bedeutet, dass in einem physikalisch-chemischen Experiment diese Parameter nicht unabhängig voneinander eingestellt werden können.

#### Quantitative Gefügeanalyse

##### *Schichtdicke*

Die Bestimmung des Oxidschichtwachstums erfolgte nach DIN EN ISO 1463 an einem Auflichtmikroskop der Firma Zeiss Typ Axioplan 2 in Kombination mit der Software Analysis Docu der Firma Olympus. Aufgrund der unterschiedlichen Probengeometrien von Plättchen und Rohren, wurden die Proben unterschiedlich vermessen.

Zur Messung der Oxidschichtdicke auf den plättchenförmigen Proben wurden 10 lichtmikroskopische Bilder zufällig aufgenommen. An jeder Aufnahme wurden 100 Messwerte generiert und zu einem Mittelwert (1000 Einzelmesswerte) zusammengefasst.

An den Querschliffen der rohrförmigen Proben wurden Schichtdicken in 8 radialen Richtungen in  $45^\circ$  Abstand gemäß Abbildung 3-26 gemessen. Zur Messung wurden die gegenüberliegenden Begrenzungen der Oxidschicht definiert und der Abstand dazwischen ausgewertet. Auf der Außen- und der Innenseite der Rohre wurden in jeder Aufnahme insgesamt 100 Einzelmesswerte bestimmt. Die Oxidschichtdicke auf beiden Seiten ergibt sich dann als Mittelwert über alle gemessenen Richtungen (800 Messwerte). Die Schwankungen wurden als Standardabweichung  $1\sigma$  berücksichtigt. Die Darstellung der richtungsabhängigen Schichtdicken in Windrosen erlaubt eine Abschätzung des richtungsabhängigen Wachstums. Um den Einfluss des Abplatzens von Oxiden zu charakterisieren, erfolgte eine Maximalanalyse der Schichtdicken.

##### *Effektiver Anteil $FeCr_2O_4$ in den Oxidschichten*

Zur Bestimmung des effektiven Anteils an  $FeCr_2O_4$  in den Oxidschichten wurden die mit der Elektronenstrahlmikroanalyse gemessenen Chromverteilungsbilder im Konzentrationsbereich von 25 bis 50 at % Chrom verwendet. Zur Bestimmung des Linearanteils wurde die Länge der  $FeCr_2O_4$ -Partikel auf eine parallel zur Korrosionsfront befindliche Gerade projiziert. Der prozentuale Linienanteil der Projektionen bezogen auf die Gesamtlinielänge, gibt dabei den Linearanteil der  $FeCr_2O_4$ -Partikel an. Der Linearanteil entspricht dem effektiven

Volumenanteil [SCH-05]. Da die Spinelle aus unterschiedlichen Ebenen in der Oxidschicht projiziert werden, wird das Ergebnis effektiver Volumenanteil genannt.

*Porosität*

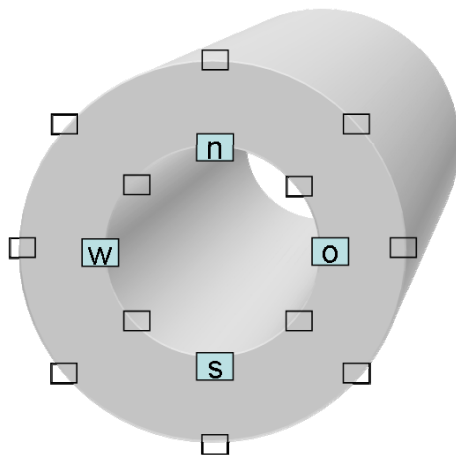
Die Messung der Porengröße und der Porosität ist unsicher, da die Oxidschichten Poren, Risse und teilweise Ausbrüche enthalten, die nicht allein auf den Korrosionsprozess zurückgeführt werden können. Solche Fehlstellen können ein Resultat der Präparation sein, ihre Ursache in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen von Grundmaterial und Oxid bei der Abkühlung haben oder ein Resultat von Wachstumsspannungen sein. Um den Einfluss der Präparation auf die Porengröße zu evaluieren, wurden an Oxidschichten auf dem Stahl *13CrMo44* verschiedene Politurstufen gemäß der in Kapitel 3.4.2 angegebenen Präparationsroutine angewendet (Tabelle 3-11). Nach jedem Schritt wurden die resultierenden Feretdurchmesser der Poren in lichtmikroskopischen Aufnahmen an mehreren Stellen in der Oxidschicht ausgewertet.

**Tabelle 3-11: Präparationsstufen für die Bestimmung der Porosität und des Porendurchmessers.**

Präparationsstufe	
1	6 µm
2	3 µm
3	1 µm
4	OP-S

In Abbildung 3-27 ist zu sehen, dass mit fortschreitender Präparation der mittlere Feretdurchmesser der Poren abnimmt bzw. der Feinanteil der Poren sich erhöht. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass die Angabe der Porendurchmesser nur mit einer genauen Beschreibung der Präparationsroutine erfolgen kann. Da aber nicht nur die Präparation, sondern auch Ausplatzungen durch die Abkühlung etc. die mittlere Porengröße beeinflussen können, wird der Porendurchmesser nicht diskutiert.

Die Porosität hingegen ist durch die Präparation oberhalb der Präparationsstufe 2 kaum beeinflusst (Abbildung 3-28). Aus diesem Grund wurde die Porosität für alle Oxidschichten als Flächenanteil an der Oxidschicht vermessen. Die Ergebnisse sind in Anhang C aufgelistet. Die Auswertung von rasterelektronischen Bildern ist vergleichbar mit den Ergebnissen, die anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen gewonnen wurden (Abbildung 3-29).



**Abbildung 3-26: Positionierung der lichtmikroskopischen Abbildungen zur Bestimmung des Schichtdickenwachstums.**

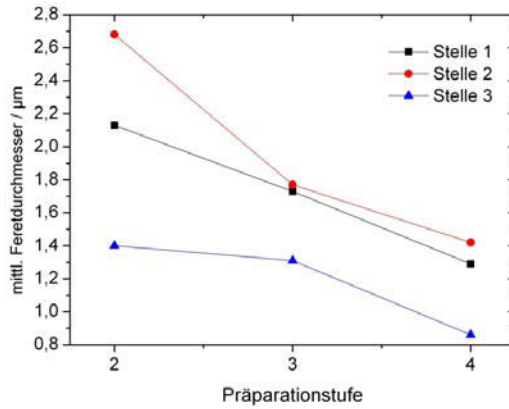


Abbildung 3-27: Mittlere Feretdurchmesser der Poren nach verschiedenen Präparationsstufen.

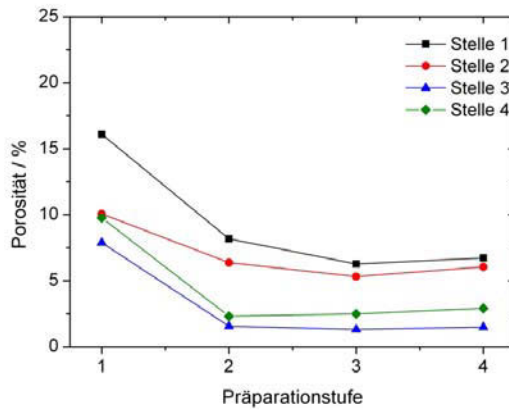


Abbildung 3-28: Porosität nach verschiedenen Präparationsstufen.

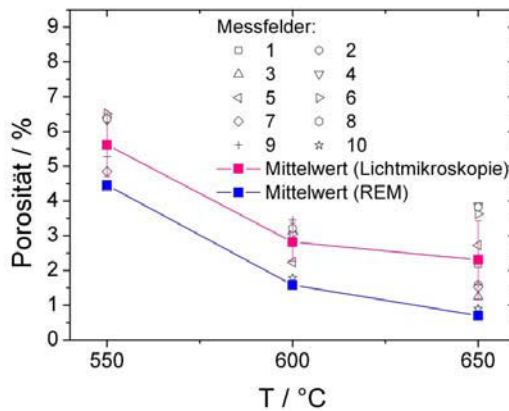


Abbildung 3-29: Porosität in den Oxidschichten auf dem Stahl *13CrMo44*, die unter 1 bar Druck in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  gewachsen sind.

## 4 Beobachtungen und Ergebnisse

### 4.1 Schichtaufbau

Mit Sicht auf den Chromgehalt der untersuchten Legierungen, die Temperatur und den Druck werden nach 1000 h Korrosionsdauer in einer H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf der Rohrrinnenseite Oxidschichten mit unterschiedlichem Aufbau und Phasenzusammensetzung beobachtet. In den Abbildungen 4-1 und 4-2 sind die Ergebnisse schematisch zusammengefasst, um eine bessere Orientierung auf den späteren Einzelabbildungen zu ermöglichen. Die Tafeln 4-1 bis 4-7 fassen die Einzelabbildungen der Oxidschichten zusammen, die bei 1 bar, 30 bar und 80 bar Druck des korrosiven Gases H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> nach 1000 h und unterschiedlichen Temperaturen gewachsen sind. Die Oxidschichten lassen sich nach ihrer Phasenzusammensetzung sowie nach *inneren* und *äußeren Korrosionszonen* unterscheiden. In den Abbildungen 4-1 und 4-2 ist die ehemalige Oberfläche *s* des Materials gekennzeichnet. Die Oxidschichten, die durch die Auswärtsdiffusion von Eisen entstanden sind, werden der äußeren Korrosionszone zugeordnet und liegen oberhalb der ehemaligen Oberfläche *s*. Oxide, die durch die Diffusion von Sauerstoff nach Innen entstehen, gehören zur inneren Korrosionszone unterhalb der ehemaligen Oberfläche *s*. Die chromhaltigen Oxide liegen in den hier untersuchten Oxidschichten in der inneren Korrosionszone. Die Verteilung von Chrom kann zur Kennzeichnung der inneren und äußeren Korrosionszone genutzt werden. Der niedrig legierte Stahl *13CrMo44* weist eine starke äußere Korrosionszone bestehend aus Magnetit/Wüstit und Hämatit und eine dünne innere Korrosionszone mit (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf, die in den Abbildungen nicht angegeben ist. Die äußeren Korrosionszonen der höher legierten Stähle beinhalten die Phasen Magnetit und Hämatit. Zur *inneren Korrosionszone* werden (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und die *interne Korrosionszone* gerechnet. Die *interne Korrosionszone* kennzeichnet den Übergang von Oxidschicht zum Grundmaterial. In ihr liegen nicht korrodiertes Grundmaterial und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nebeneinander vor.

Für den niedrig legierten Stahl *13CrMo44* ändert sich der Aufbau der Oxidschichten sowohl mit der Temperatur als auch mit dem Druck (Abbildungen 4-1 und 4-2). Die in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 1 bar gewachsenen Oxidschichten bestehen oberhalb von 575 °C aus Hämatit, Magnetit und Wüstit, wobei der Anteil an Wüstit in der Oxidschicht dominiert. Die Phasen ordnen sich entsprechend ihrem Sauerstoffgehalt von der Gasseite bis zum Grundmaterial an. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 2-1 dargestellten Phasendiagramm wurde Wüstit in den Oxidschichten in sehr dünnen Schichten bzw. lokal unterhalb von 575 °C beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb 600 °C wird an der Grenzfläche Oxid-Metall Fe<sub>3</sub>C gebildet. Eine Anhebung des Druckes des korrosiven Mediums H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> auf 30 oder 80 bar bewirkt die Entstehung der Fe<sub>3</sub>C-Ausscheidungen sowie die Bildung einer zusätzlichen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO-Fe<sub>3</sub>C-Schicht zwischen dem Magnetit bzw. Wüstit und dem Grundmaterial (Abbildung 4-2). Diese Schicht wird im Folgenden Duplexschicht genannt.

Die höher legierten Stähle *T24* (2,5 % Cr), *T92* (9 % Cr), *X20CrMoV12-1* (12 % Cr) und *VM12 SHC* (12 % Cr) weisen einen vergleichbaren Oxidschichtaufbau unabhängig von Druck und Temperatur auf (Abbildungen 4-1 und 4-2 rechts). Bei 1 bar Druck zeigen die höher legierten Stähle *T24*, *T92*, *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* eine mehrphasige Oxidschicht, welche aus Hämatit, Magnetit, einer zweiphasigen Schicht aus (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sowie einer *internen Korrosionszone* an der Grenzfläche zum Stahl bestehen. Im Weiteren wird die zweiphasige Schicht aus FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als Fe-Cr-Spinell bezeichnet. In den Oxidschichten auf den Stählen *T24*, *T92* und *VM12 SHC* und *X20CrMoV12-1* fehlt entweder die äußere Hämatitschicht oder es wird Maghemit nachgewiesen. Die Oxidschichten sind hauptsächlich aus Magnetit und Fe-Cr-Spinell sowie einer *internen*

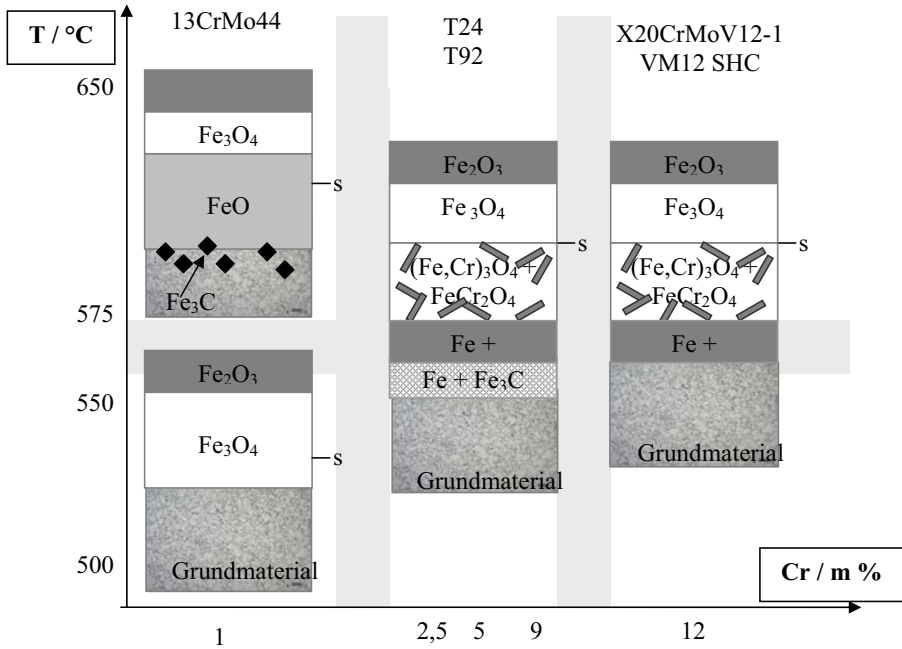


Abbildung 4-1: Schematischer Schichtaufbau für verschiedene Stähle bei 1 bar Druck nach 1000 h.

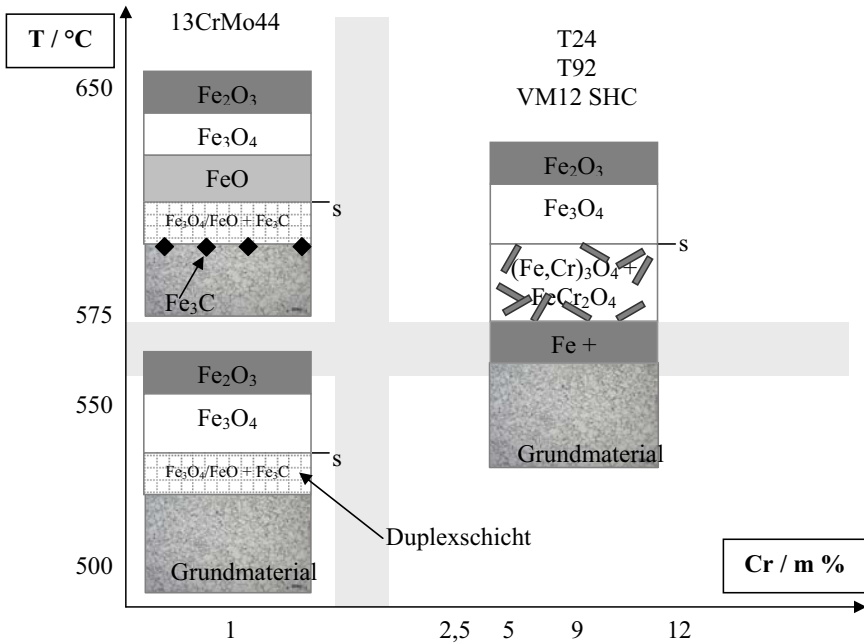
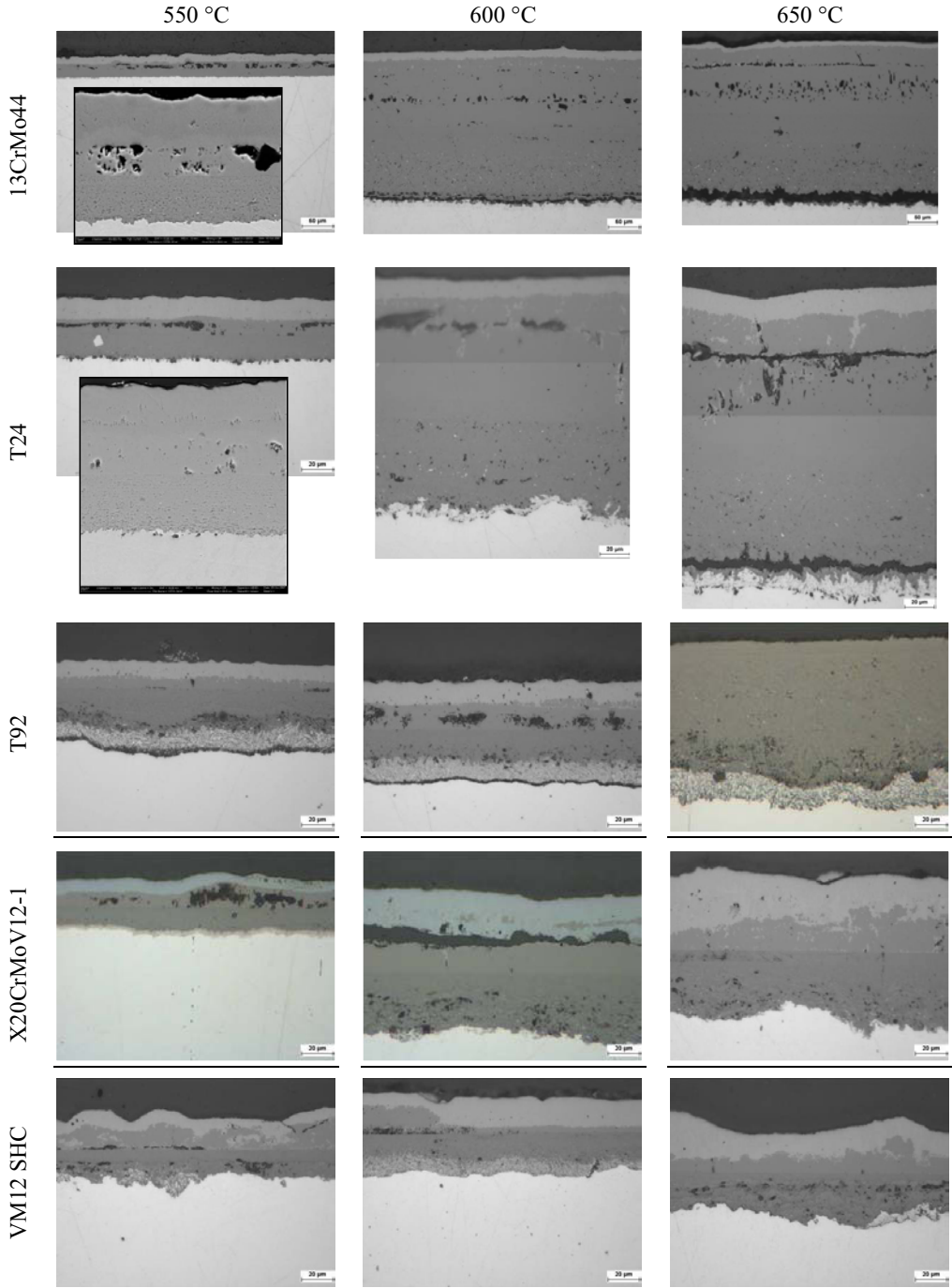


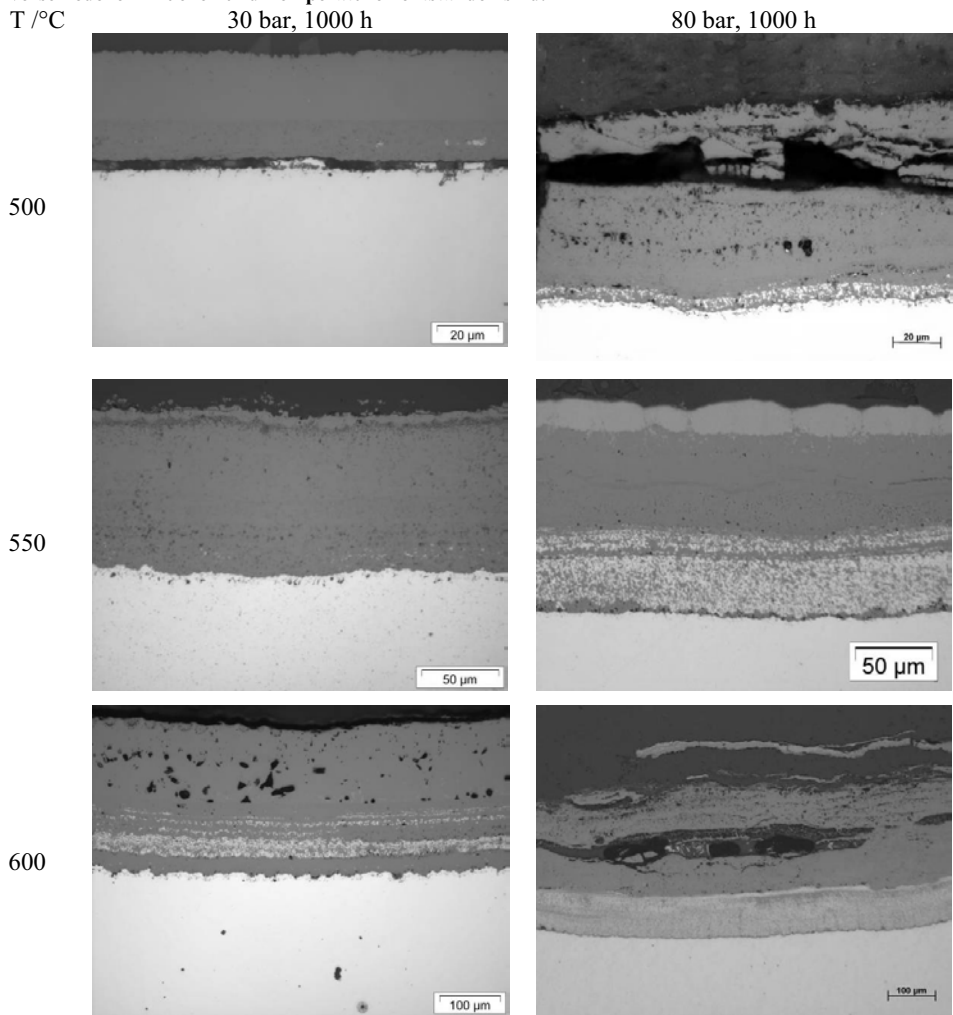
Abbildung 4-2: Schematischer Schichtaufbau für verschiedene Stähle bei 80 bar Druck mit der ehemaligen Oberfläche s nach 1000 h Korrosionszeit.



Tafel 4-1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oxidschichten auf den Stählen bei 1 bar Druck in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.



Tafel 4-2: Korrosionsschichten auf dem Stahl 13CrMo44, die nach 1000 h Korrosionszeit bei verschiedenen Drücken und Temperaturen entstanden sind.



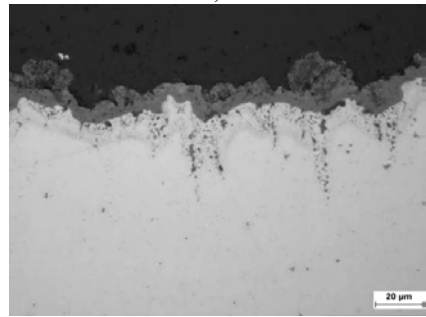
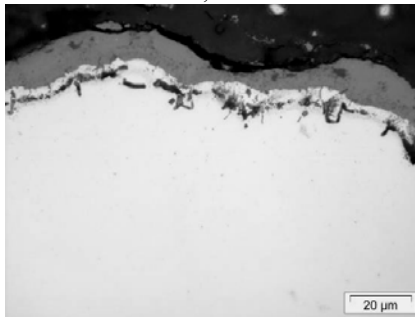
Tafel 4-3: Korrosionsschichten auf dem Stahl T24 nach 1000 h Korrosionszeit bei verschiedenen Drücken  
Temperaturen und Zeiten.

T/ °C

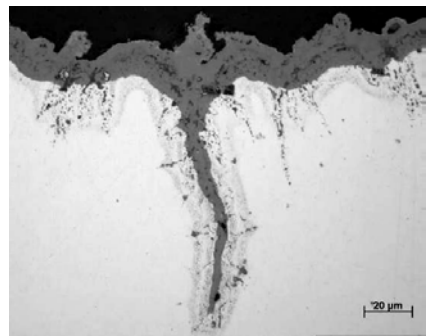
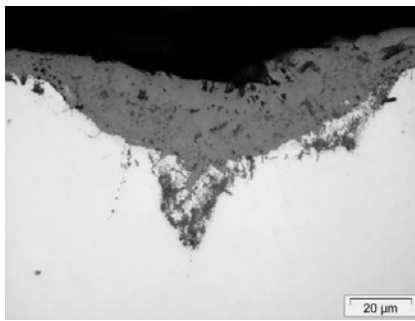
30 bar, 1000 h

80 bar, 250 h

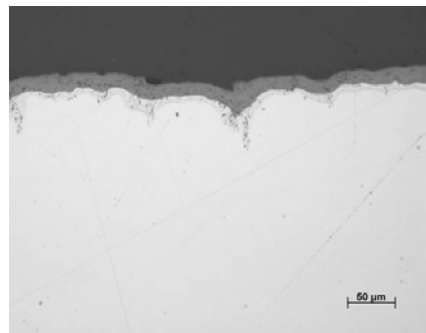
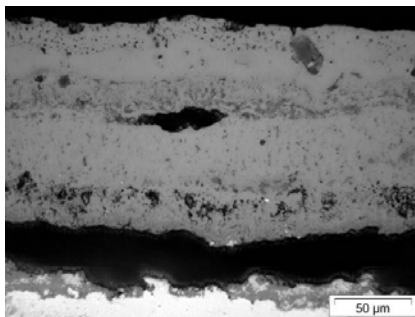
500



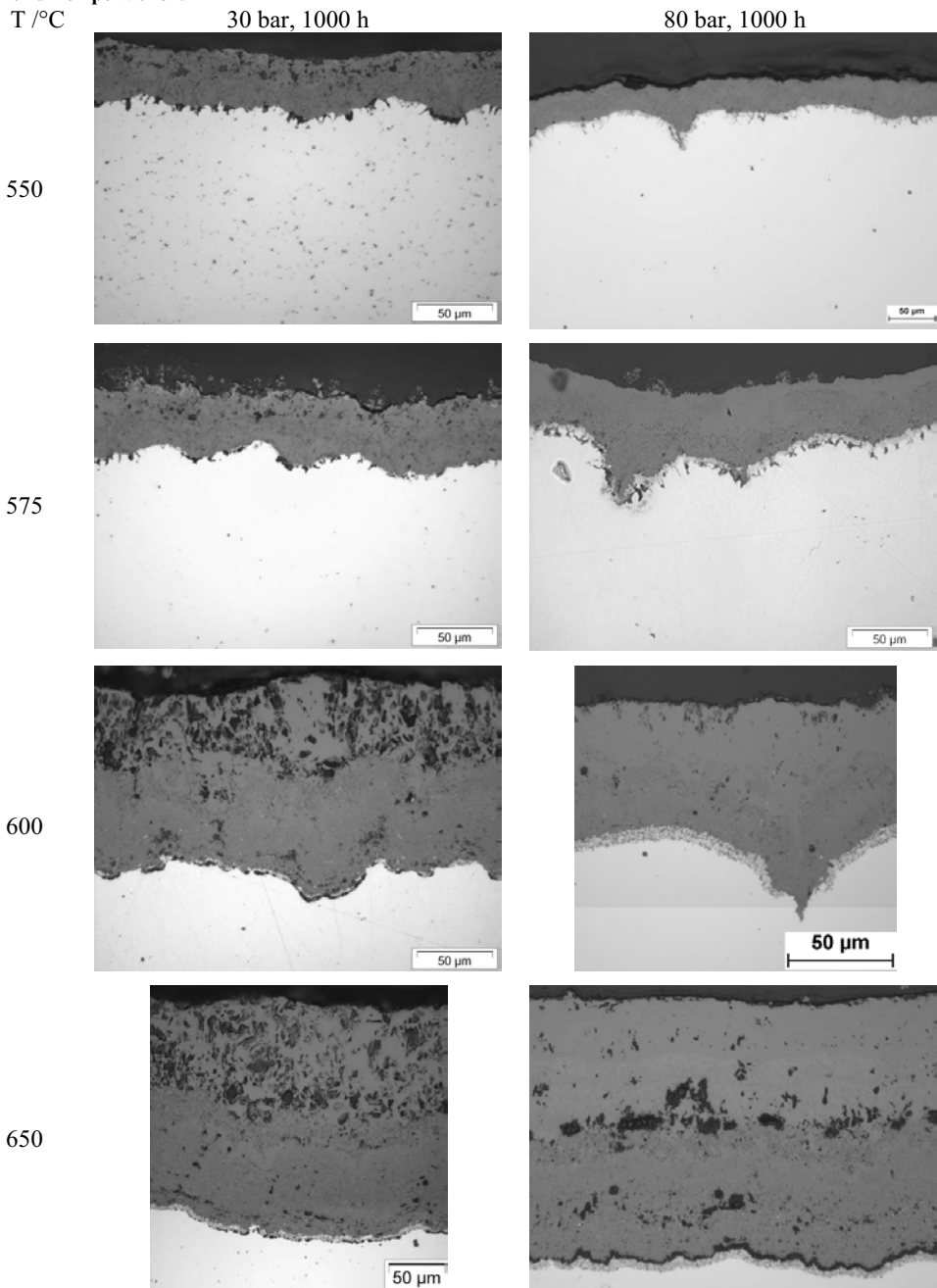
550



600

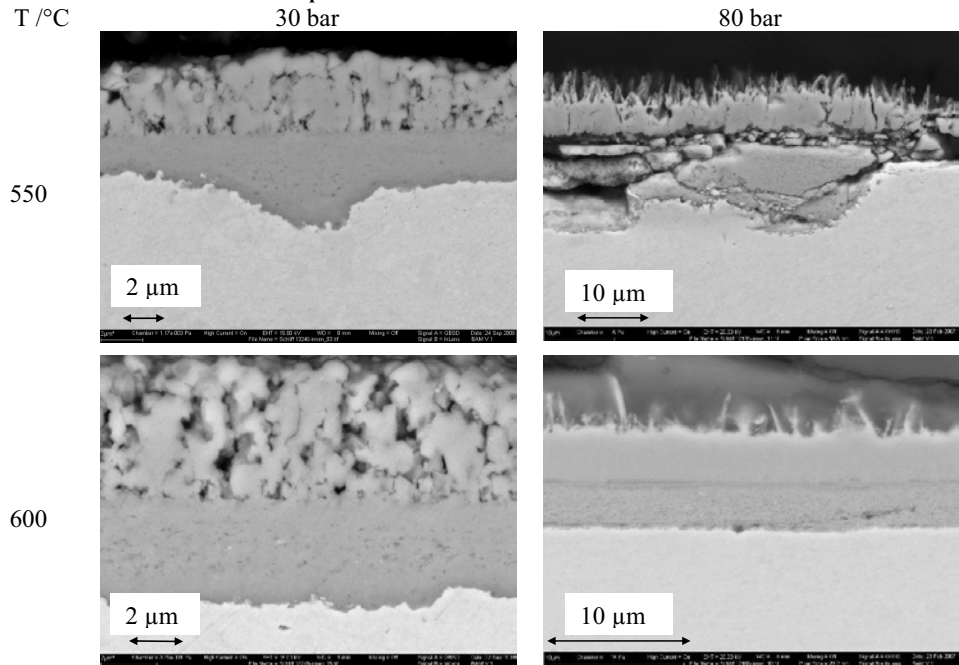


**Tafel 4-4: Korrosionsschichten auf dem Stahl T92 nach 1000 h Korrosionszeit bei verschiedenen Drücken und Temperaturen.**

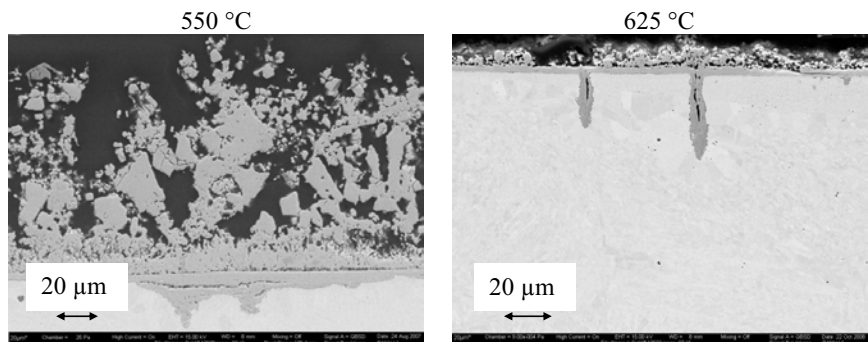


**Tafel 4-5: Korrosionsschichten auf dem Stahl X20CrMoV12-1 nach 1000 h Korrosionszeit bei verschiedenen Drücken und Temperaturen.**

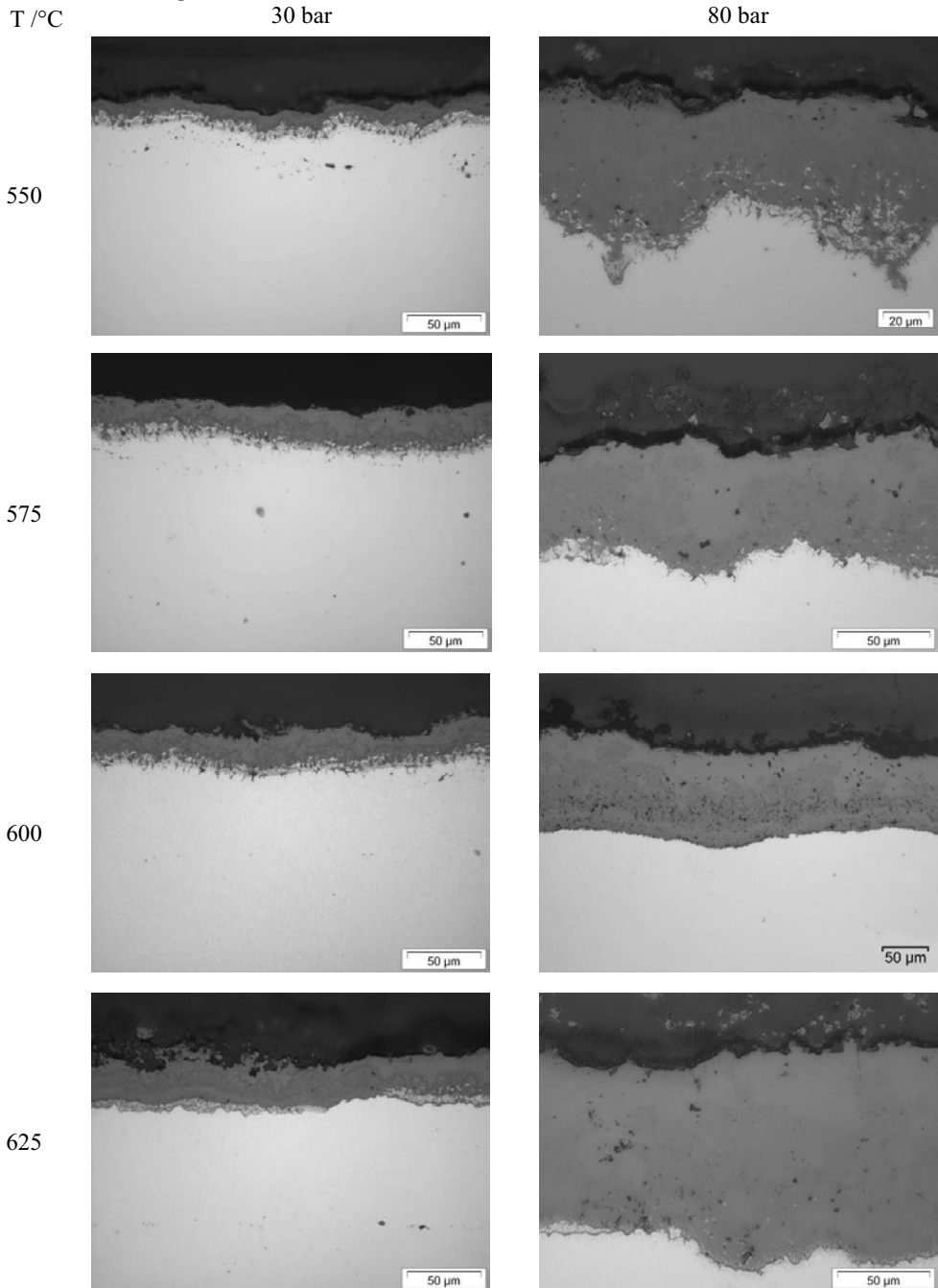
T / °C



**Tafel 4-6: Korrosionsschichten auf dem Stahl X20CrMoV12-1 nach 4000 h Korrosionszeit bei 80 bar Druck.**



Tafel 4-7: Korrosionsschichten auf dem Stahl *VM12 SHC* nach 1000 h Korrosionszeit bei verschiedenen Drücken und Temperaturen.



Korrosionszone aufgebaut. Bei 1 bar Druck weisen die Stähle *T24* und *T92* an der Grenzfläche Oxid-Metall eine zusätzliche Schicht aus Ferrit und  $\text{Fe}_3\text{C}$  auf. Diese Schicht ist für die Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* bei 1 bar Druck und für alle druckgeführten Experimente nicht nachweisbar.

#### 4.1.1 Äußere Korrosionszone

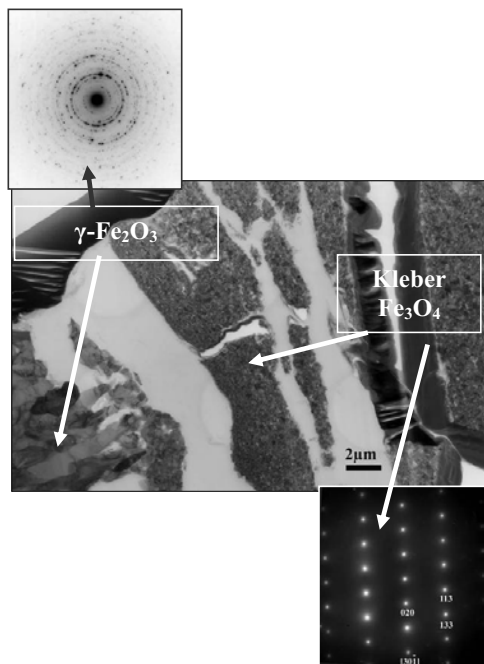
In der äußeren Korrosionszone wurden in Kontakt mit der Gasphase entweder  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Maghemit) oder Magnetit auf allen untersuchten Stählen gebildet. Tabelle 4-1 zeigt die Existenz von Hämatit in den Oxidschichten aller untersuchten Stähle.

**Tabelle 4-1: Hämatit in den Oxidschichten.**

Druck / bar	13CrMo44	T24	T92	X20CrMoV12-1	VM12 SHC
1	x	x	x	x	x
30	x			x	
80	x			x	

Die unter 1 bar Druck entstandenen Hämatitschichten wurden in Kontakt mit dem korrosiven Medium gebildet und sind je nach Chromgehalt unterschiedlich stark ausgeprägt (Tafel 4-1 bis 4-7). Mit steigendem Chromgehalt der Legierungen und mit steigender Temperatur werden die Hämatitschichten dicker. Die Hämatitschichten auf T92 zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1 bar Druck starkes Buckling [BIR-06], welches durch die

Neubildung von Oxid entlang der Korngrenzen und dadurch generierte Druckspannungen verursacht wurde und zum Abplatzen des Oxids führte. Die Hämatitschicht auf dem Stahl *T92* platzte bei 650 °C ab und ist in den lichtmikroskopischen Abbildungen nicht mehr sichtbar.



Unter erhöhtem Druck des korrosiven Mediums  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  werden auf den Stählen *13CrMo44* und *X20CrMoV12-1* Oxidschichten gebildet, die kein Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sondern Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) an der Grenzfläche Gas-Oxid enthalten. Maghemit besitzt die Struktur eines Defektspinells aber die Zusammensetzung von Hämatit [SCH-01]. Abbildung 4-3 veranschaulicht die TEM-Untersuchungen an einer Oxidschicht auf dem Stahl *X20CrMoV12-1*, welche bei 80 bar Druck des korrosiven Mediums nach 1000 h und 550 °C gewachsen ist. Die Oxidschicht ist porös und mit Rissen durchsetzt und platzt leicht ab. Für die Untersuchungen musste sie mit einem weiß erscheinenden Kleber stabilisiert werden (Abbildung 4-3). An der Grenzfläche Gas-Oxid befindet sich grobkörniger Maghemit, gefolgt von

**Abbildung 4-3: TEM-Aufnahme in der äußeren Korrosionszone auf dem Stahl *X20CrMoV12-1* (80 bar, 550 °C, 1000 h).**

nanokristallinem Magnetit. Für die Stähle *T24*, *T92* und *VM12 SHC* wurde bei erhöhtem Druck des korrosiven Mediums kein Hämatit bzw. Maghemit in Kontakt mit der Gasphase nachgewiesen (Tafel 4-1, 4-3, 4-4, 4-7). Die mit dem korrosiven Medium  $H_2O-CO_2$  in Kontakt stehende Phase ist für die letztgenannten Stähle stets der Magnetit. Teilweise werden auf den Oxidschichten Hämatitnadeln beobachtet (Tafel 4-6), die einen Hinweis auf ein ungestörtes Wachstum der äußeren Oxidschichten geben [KOF-88]. Im Vergleich dazu zeigen die unter einem Druck von 30 bar gewachsenen Oxidschichten auf dem Stahl *T92* und *X20CrMoV12-1* eine offene Oxidstruktur (Tafel 4-4 und 4-5). Kanalartige Poren reichen bis tief in den Magnetit hinein und enden teilweise erst an der ehemaligen Oberfläche *s*. Die niedrig legierten Stähle und der Stahl *VM12 SHC* hingegen bilden bei allen Drücken und Temperaturen porenarme Oxidschichten in Kontakt mit der Gasphase (Tafel 4-1 und 4-7).

#### 4.1.2 Innere und interne Korrosionszone

Die innere chromreiche Korrosionszone lässt sich über die Chromverteilung in EDX-Analysen sehr gut von der äußeren eisenreichen Korrosionszone unterscheiden. In Abbildung 4-4 ist beispielhaft eine linienförmige EDX-Analyse über einer Oxidschicht auf dem Stahl *VM12 SHC* zu sehen, die nach 1000 h Korrosionsdauer unter einem Druck von 80 bar bei 600 °C gewachsen ist. Chrom ist nur in der inneren Korrosionsschicht angereichert, wodurch eine Abschätzung der Dimension von innerer und äußerer Korrosionsschicht möglich wird. Aus der Lage der immobilen Elemente z.B. Molybdän, Kupfer und Wolfram im Stahl kann ebenfalls die Größe der inneren Korrosionszone abgeleitet werden. Der Vergleich von entsprechenden Analysen mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen erlaubt eine Schichtidentifizierung auch auf diesen Abbildungen.

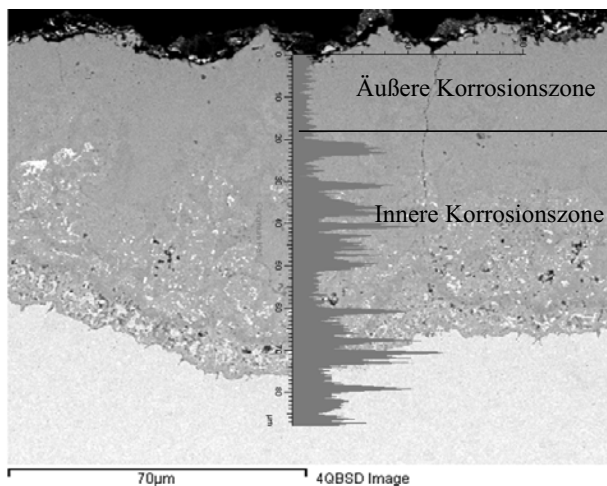


Abbildung 4-4: Linienanalyse von Cr über einer Korrosionsschicht (*VM12 SHC* korrodiert bei 600 °C, 80 bar, 1000 h), EDX.

Der niedrig legierte Stahl *13CrMo44* zeigt unter 1 bar Druck fast ausschließlich äußere Korrosion, d.h. das Korrosionsschichtwachstum ist bestimmt durch die Auswärtsdiffusion von Eisen. Die innere Korrosionszone beträgt ca. 4 Fünftel der Gesamtschicht. Bei höherem Druck tritt die innere Korrosion verstärkt auf. Die inneren Korrosionszonen der 2,4-12 %-Cr-Stähle nehmen bei 1 bar Druck der Gasmischung ca. die Hälfte der Gesamtschicht ein. Unter



erhöhtem Druck weisen alle korrodierten Stähle eine starke innere Korrosionszone auf, die jeweils ca.  $\frac{3}{4}$  der sichtbaren Oxidschichten ausmacht (Abbildung 4-4).

Die innere Korrosionszone besteht aus einer zweiphasigen Fe-Cr-Spinell-Schicht, in der  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in einer chromreichen Magnetitmatrix  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  eingelagert ist (Abbildung 4-4). Chromreicher Magnetit  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  wurde für die niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* analysiert, wohingegen in den Oxidschichten der 9-12 % Cr-Stähle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  nachweisbar war. Die Phase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  kann je nach Temperatur und Chromgehalt in Form von einzelnen Partikeln oder in Bändern angeordneten Partikeln vorliegen. Je geringer der Legierungsanteil von Chrom, desto kleiner ist der Volumenanteil von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  im Magnetit. Erst mit höheren Chromgehalten von 12 % wird die Bildung von Bändern aus  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  beobachtet. In Kontakt mit dem Grundmaterial findet man gewöhnlich den höchsten Anteil an Chrom im Spinell. In Richtung Gasseite nimmt der Chromanteil im Spinell ab. Vollständig ausgebildete und schützende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schichten sind in den Oxidschichten der untersuchten Stähle nicht beobachtbar. Die Stähle *T24*, *T92* und *VM12 SHC* weisen für alle untersuchten Gasdrücke starke *interne Korrosionszonen* auf, in der unkorrodiertes Material neben  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  vorliegt. Für den Stahl *X20CrMoV12-1* sind *interne Korrosionszonen* nur bei 1 bar Druck und niedrigen Temperaturen existent (Tafel 4-1). Bei Versuchstemperaturen von 600 °C und 650 °C und für alle unter Druck gewachsenen Oxidschichten fehlen *die internen Korrosionszonen* (Tafel 4-5).

Lokale Korrosionseingriffe entlang der Korngrenzen bis tief in das Grundmaterial hinein, wurden für die Stähle *T24*, *T92* und *X20CrMoV12-1* beobachtet (Tafel 4-3, 4-4, 4-6). Oberflächennahe Schädigungen sind auf allen gezogenen Rohren (*T24*, *T92*) zu erwarten. Sie sind normalerweise im Lichtmikroskop nicht sichtbar. Die Rohre aus *X20CrMoV12-1* sind durch Langlochbohren hergestellt und haben deshalb an der Oberfläche eine duktile

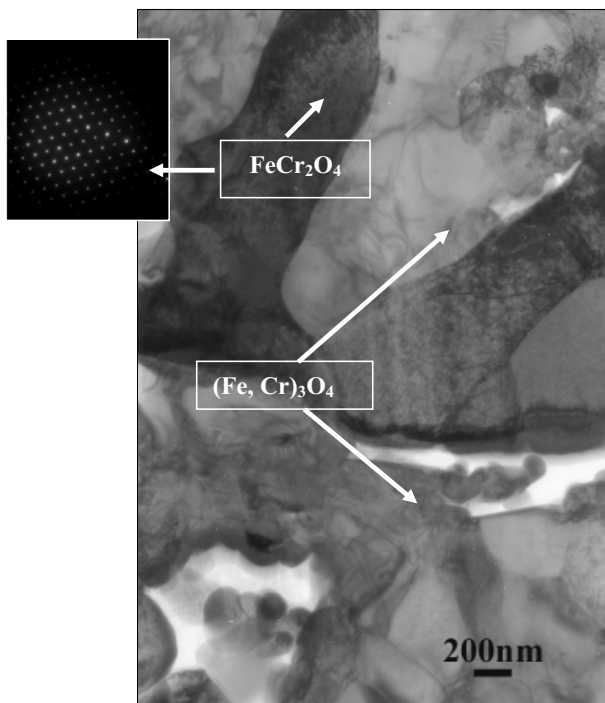


Abbildung 4-5: TEM-Schnitt im Fe-Cr-Spinell der inneren Korrosionszone für den Stahl *VM12 SHC*. nach 250 h Korrosionsdauer bei 600 °C und 80 bar

Verformungszone. Die lokale Korrosion ist für die genannten Stähle ausnahmslos für hohe Drücke des korrosiven Mediums  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  nachweisbar, was in diesem Zustand auf die rasche Korrosion der Oberfläche hinweist. Besonders bei Temperaturen unterhalb von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ist der Effekt für den Stahl *T92* deutlich ausgeprägt aber weniger tief als für den Stahl *T24* nach 250 h Korrosionsdauer (Tafel 4-4 und 4-3). Für den Stahl *X20CrMoV12-1* sind die lokalen Korrosionsangriffe nach einer Korrosionsdauer von 1000 h nicht existent (Tafel 4-5). Nach einer Korrosionsdauer von 4000 h und nach Abbau der Deformationszone zeigen sich tiefe Korrosionsangriffe, welche tiefer sind als die auf dem Stahl gewachsenen Oxidschichten (Tafel 4-6).

### 4.1.3 Phasenanteile in den Oxidschichten

Eine Messung und Bewertung der Phasenanteile in den Oxidschichten kann herangezogen werden, um das temperatur-, druck- und zeitabhängige Wachstum der Einzelschichten zu charakterisieren, eine gegenseitige Beeinflussung zu dokumentieren sowie letztendlich den Wanddickenverlust abzuschätzen. Die Größe der inneren Korrosionszone ist äquivalent zum Wanddickenverlust.

In den Korrosionsexperimenten bei 1 bar wurden plättchenförmige Proben mit einer polierten Oberfläche verwendet. Durch die Definition der Oberfläche sind die Unterscheidung von innerer und äußerer Korrosionszone und damit die Lage der ehemaligen Oberfläche lichtmikroskopisch möglich. Im Fall der Versuche bei erhöhtem Prozessdruck wurden Rohre mit technischen Oberflächen eingesetzt, bei denen die Lage der ehemaligen Oberfläche lichtmikroskopisch unsicher bestimmbar ist. Die genaue Lage der ehemaligen Oberfläche kann über Chromverteilungsbilder (Kapitel 4.1.2) festgelegt werden.

Abbildung 4-6 zeigt die quantitative Entwicklung der Phasenanteile Hämatit, Fe-Cr-Spinell und *interne Korrosionszone* (Reaktionszone) in der Oxidschicht jeweils bezogen auf die Gesamtoxidschichtdicke auf den Stählen *13CrMo44*, *T92* und *VM12 SHC* nach 1000 h Korrosionszeit als Funktion der Temperatur für verschiedene Drücke. Die Analysen für den Stahl *T24* entsprechen bei einem Druck von 80 bar einer Korrosionszeit von 250 h und bei einem Druck von 1 und 30 bar einer Korrosionszeit von 1000 h. Für den Stahl *X20CrMoV12-1* konnte aufgrund der geringen Oxidschichtstärke und der Abplatzungen keine Analyse der Phasenanteile durchgeführt werden. Da die Unterscheidung von Magnetit der äußeren Korrosionszone und dem Fe-Cr-Spinell ( $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4/\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) lichtmikroskopisch unsicher ist, wurden diese beiden Schichten zu einer Schicht (Magnetit + Fe-Cr-Spinell) zusammengefasst.

Für den niedrig legierten Stahl *13CrMo44* ist für einen Druck von 30 und 80 bar eine Abnahme des Magnetitanteils in den Oxidschichten mit steigender Temperatur zu Gunsten der Duplexschicht zu verzeichnen. Wie bereits in Kapitel 4.1 zusammengefasst und in Abbildung 4-6 wiedergegeben, wird die Existenz der Duplexschicht bei einer Erhöhung des Gasdruckes zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Für einen Druck von 30 bar wurde sie ab einer Versuchstemperatur von  $575\text{ }^\circ\text{C}$  analysiert. Für einen Druck von 80 bar ist die Duplexschicht bereits bei Temperaturen ab  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ausgebildet.

Für einen Druck von 30 bar werden die höchsten Anteile der Duplexschicht von bis zu 50 % in der Gesamtschicht beobachtet ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Bei vergleichbarer Versuchstemperatur erreicht der Anteil der Duplexschicht bei einem Druck von 80 bar nur 30 %.

Unabhängig vom Druck des korrosiven Mediums werden für die Stähle *T24*, *T92* und *VM12 SHC* eine Zunahme des Anteils von Magnetit und Fe-Cr-Spinell in der Gesamtschicht mit steigender Temperatur beobachtet. Lediglich bei einem Druck von 80 bar wird für den Stahl *T24* eine Verringerung des Fe-Cr-Spinellanteils in der Oxidschicht festgestellt, was seine Ursache in der geringeren Korrosionszeit von 250 h haben könnte. Das Wachstum der

Magnetit und Fe-Cr-Spinellschicht mit steigender Temperatur auf den 9-12 % Cr-Stählen ist mit einer Reduktion der *internen Korrosionszone* verbunden. Die *interne Korrosionszone* ist beispielsweise für den Stahl *VM12 SHC* ab einer Temperatur von 575 °C und einem Druck von 80 bar verschwunden. Für einen Druck von 30 bar nimmt sie bis zu einem Anteil an der Gesamtschicht von 20 % bei der maximalen Korrosionstemperatur von 625 °C ab. Der Stahl *T92* zeigt die beschriebene Temperaturabhängigkeit für einen Gasdruck von 1 bar und 80 bar. Der Anteil der *internen Korrosionszone* an der Gesamtschicht pegelt sich mit zunehmender Temperatur für einen Druck von 30 bar bei ca. 20 % ein.

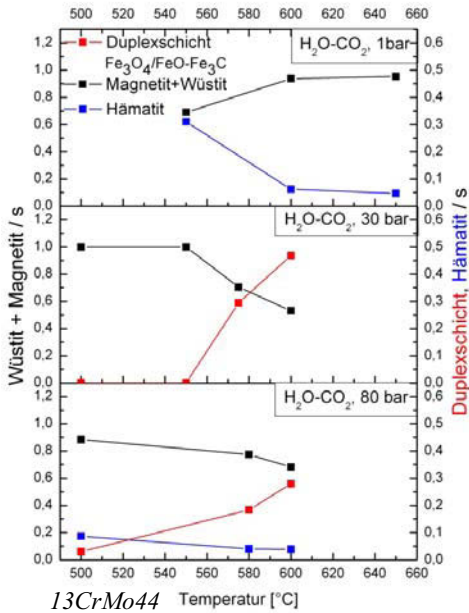
Aus den Analysen der Phasenanteile und der inneren Korrosionszone über die Chrom-Verteilungsbilder in Kapitel 4.1.2 lässt sich der Wanddickenverlust ableiten. Mit dem Ergebnis, dass sich bei erhöhtem Prozessdruck die Oxidschicht zu einem Viertel aus äußerer und zu drei Vierteln aus innerer Korrosion zusammensetzt (siehe Kapitel 4.1.2), kann der Wanddickenverlust als Summe der inneren Korrosionszone und der *internen Korrosionszone* abgeschätzt werden (Abbildungen 4-7 bis 4-9). Für einen Druck von 1 bar, wurde die Oxidschicht aus jeweils gleichen Anteilen äußerer und innerer Korrosion aufgebaut. Betrachtet man den Wanddickenverlust, dann stimmen die Zusammenhänge von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Legierungen mit denen der Schichtdickenentwicklung überein und sollen nicht noch einmal erläutert werden. Der Wanddickenverlust steigt mit zunehmender Temperatur und Druck sowie für abnehmende Chromgehalte in den Legierungen.

Die Oxidphase Hämatit konnte nur für die unter 1 bar gewachsenen Oxidschichten für alle untersuchten Stähle vermessen werden. In den Oxidschichten, die unter Druck entstanden sind, wurde Hämatit nur für die Stähle *13CrMo44* und *X20CrMoV12-1* nachgewiesen (Kapitel 4.1.1). Das Wachstum des äußeren Hämatits bei 1 bar Druck ist unter anderem von der Ausbildung von dichten Schichten in der inneren Korrosionszone abhängig.

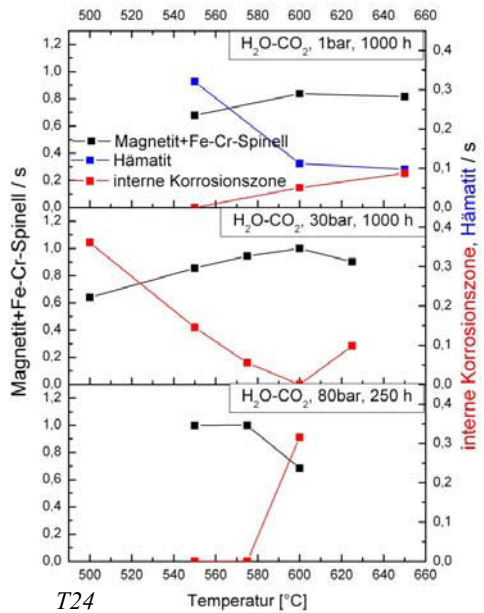
Schichten mit einem hohen Anteil  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  hemmen die Diffusion von Eisen und führen zu einer starken Hämatitschicht. Die Messpunkte der niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* als auch der 9-12 % Cr-Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* verlaufen parallel. Ein höherer Chromgehalt in der Legierung bewirkt einen höheren Hämatitanteil in der äußeren Oxidschicht. Mit steigender Temperatur nimmt der Hämatitanteil in der Gesamtschicht für die niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* ab und für die hoch legierten Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* ab einer Versuchstemperatur von 600 °C zu. Der Stahl *T92* mit 9 % Chrom zeigt mit steigender Temperatur erst eine Zunahme des Hämatitanteils in der Oxidschicht. Bei der höchsten Versuchstemperatur von 650 °C ist der Hämatitanteil der niedrig legierten Stähle vergleichbar mit dem des *T92*.

Abbildung 4-6 Phasenanteile in den Oxidschichten a.) *13CrMo44*, b.) *T24*, c.) *T92* und d.) *VM12 SHC*.

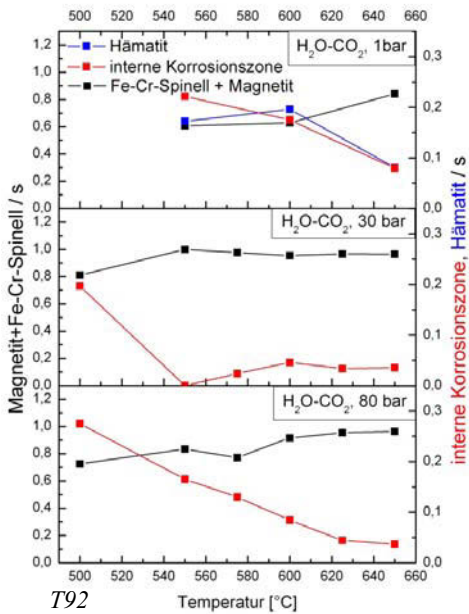
a.)



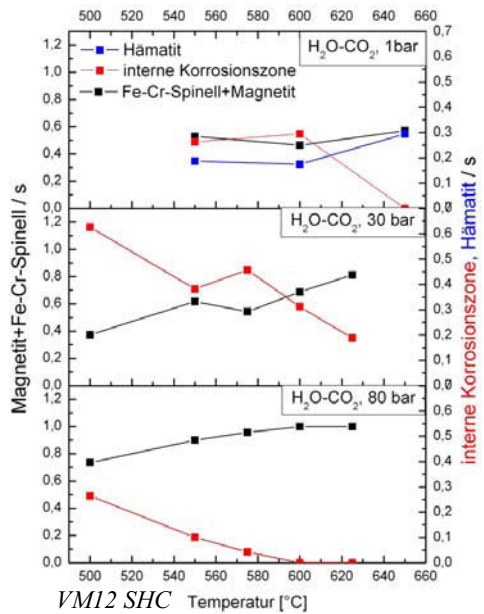
b.)



c.)



d.)



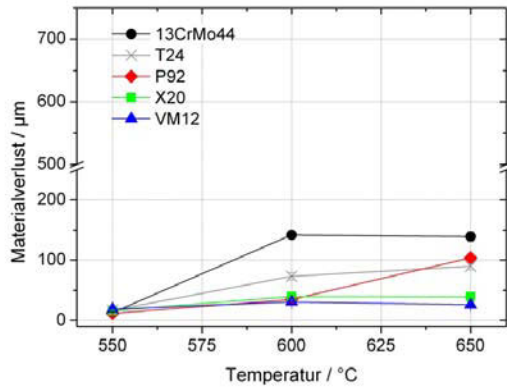


Abbildung 4-7: Wanddickenverlust für 13CrMo44, T24, T92, X20CrMoV12-1 und VM12 SHC nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 1 bar Druck.

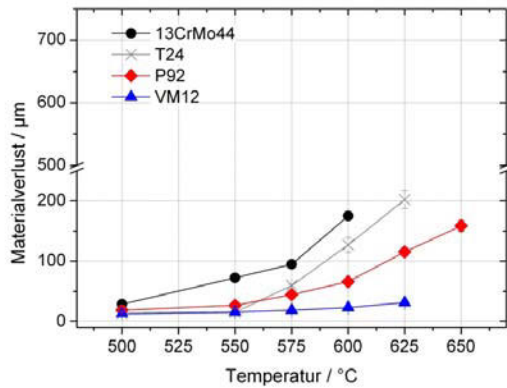


Abbildung 4-8: Wanddickenverlust für 13CrMo44, T24, T92 und VM12 SHC nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 30 bar Druck.

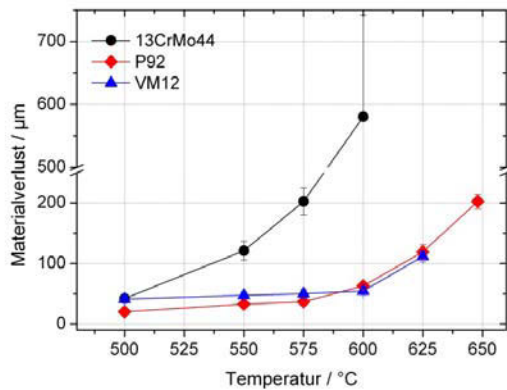


Abbildung 4-9: Wanddickenverlust für 13CrMo44, T92 und VM12 SHC nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 80 bar Druck.

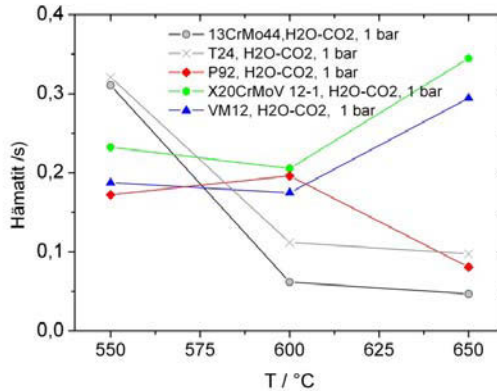


Abbildung 4-10: Verhältnis Hämaitt zur Gesamtschichtdicke in Abhängigkeit von der Temperatur.

#### 4.1.4 Effektiver Anteil $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Der effektive Anteil an  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in der inneren Korrosionszone wurde gemäß Kapitel 3.4.3 vermessen, um später den Einfluss dieser Phase auf den Massetransport infolge der Verringerung des Diffusionsquerschnittes zu zeigen. Die Abbildungen 4-11 bis 4-13 zeigen den Verlauf des effektiven Spinellanteils als Funktion des Chromgehaltes der Legierungen nach der Korrosion bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken. Der effektive Volumenanteil  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  nimmt mit dem Chromgehalt und der Temperatur zu. So werden beispielsweise bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 600 °C bei dem 9 %-Chrom-Stahl *T92* keine  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Partikel analysiert. Die Oxidschicht bestand aus Magnetit, in dem Chrom angereichert war. Für die höher legierten Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* wurden Volumenanteile zwischen 20 und 30 % gemessen. Diese Anteile lassen sich durch eine Erhöhung der Temperatur auf Werte von bis zu 60 % steigern.

Eine Anhebung des Gasdruckes hat die Vergrößerung des Volumenanteils  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in den Oxidschichten zur Folge. So werden auf dem 9 %-Chrom-Stahl *T92* bei 600 °C Anteile zwischen 30 und 40 Vol.-% gemessen. Die 12 % Chrom-Stähle erreichen ebenfalls höhere Anteile als bei 1 bar Druck von bis zu 95 %.

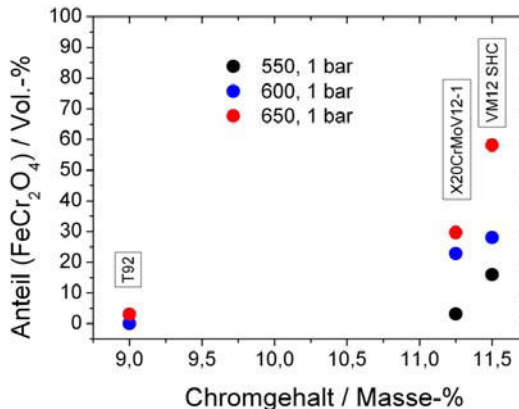


Abbildung 4-11: Effektiver Anteil  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  für einen Gasdruck von 1 bar  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ .

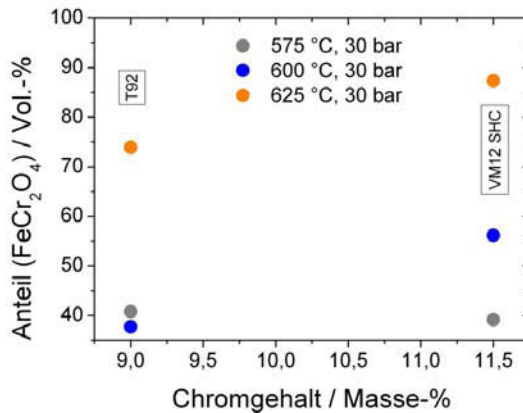


Abbildung 4-12: Effektiver Anteil FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> für einen Gasdruck von 30 bar H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

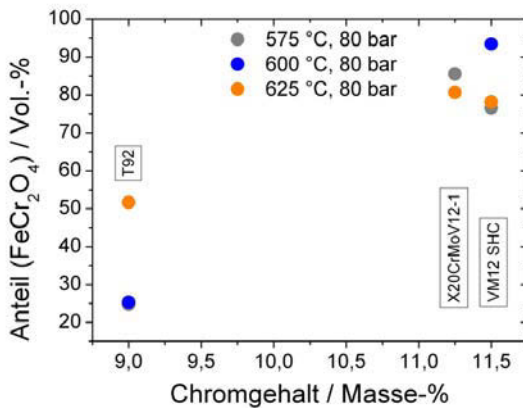


Abbildung 4-13: Effektiver Anteil FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> für einen Gasdruck von 80 bar H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

#### 4.1.5 Kohlendioxid- und wasserdampfinduzierte Phasenbildung an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial

In Abhängigkeit vom Druck des korrosiven Mediums H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, der Temperatur, der Korrosionsdauer und des Chromgehaltes wird der Einbau von Kohlenstoff an der Grenzfläche Oxid-Metall in Form Duplexschichten aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO-Fe<sub>3</sub>C auf dem Stahl *13CrMo44*, Fe<sub>3</sub>C-Ausscheidungen in der ferritischen Randschicht auf den Stählen *T24*, *T92* sowie die Aufkohlung des Grundmaterials beobachtet.

Fe<sub>3</sub>C-Karbid sind sowohl in drucklos als auch in druckgeführten Versuchen beobachtbar. Die Bildung von Duplexschichten ist ausnahmslos auf den Stahl *13CrMo44* beschränkt. Die Duplexschichten treten grundsätzlich in Oxidschichten auf, die unter hohem Druck entstanden sind. In den Abbildungen 4-14 und 4-15 sind mikroskopische Aufnahmen an drucklos entstandenen Oxidschichten auf dem Stahl *13CrMo44* dargestellt. An der Grenzfläche Oxid-Metall des niedrig legierten Stahles scheidet sich bei 650 °C würfelförmiges Fe<sub>3</sub>C innerhalb eines definierten Abstandes zur Oxidschicht aus (ca. 3-4 µm). Bei 550 °C und 600 °C wurden keine Fe<sub>3</sub>C-Ausscheidungen im Grundmaterial oder im Oxid festgestellt. Korrosionsschichten auf dem Stahl *13CrMo44*, die unter einem erhöhten Druck

von  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  (30 und 80 bar) entstanden, zeigen  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidung an der Grenzfläche Oxid-Metall und die zweiphasige Duplexschicht aus Magnetit/Wüstit und Zementit zwischen dem Grundmaterial und dem eisenreichen Oxid. Die Abbildungen 4-16 und 4-17 zeigen Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop an Duplexschichten, die unter 80 bar Druck bei 600 °C nach 1000 h gewachsen sind. An der Grenzfläche Duplexschicht-Metall befinden sich  $\alpha\text{-FeOOH}$  und  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidungen, die im Unterschied zu den drucklos geführten Versuchen im gesamten Temperaturspektrum existent sind (Abbildung 4-14). Die Duplexschicht zeichnet sich durch eine nanokristalline Wüstitmatrix aus, in welcher die  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidungen säulenartig eingelagert sind (Abbildung 4-17). Zum besseren visuellen Erfassen wurde  $\text{Fe}_3\text{C}$  weiß umrandet. Einen Überblick über die Anordnung und Verteilung des  $\text{Fe}_3\text{C}$  in den Duplexschichten ist in der Abbildung 4-18 gezeigt. Mit Hilfe der EBSD-Technik konnten die verschiedenen Eisenoxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeO}$  von  $\text{Fe}_3\text{C}$  unterschieden werden (Abbildung 4-18).

Die Duplexschichten auf dem Stahl *13CrMo44* wachsen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zeit. In Tafel 4-2 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Oxidschichten nach 1000 Stunden Korrosionszeit bei verschiedenen Temperaturen und Drücken dargestellt. Die helle Duplexschicht tritt bei einem Druck von 30 bar ab einer Versuchstemperatur von 575 °C auf und befindet sich innerhalb der inneren Korrosionszone. Bei einem Druck von 80 bar ist die Duplexschicht bereits bei Temperaturen ab 500 °C ausgebildet und zwischen dem Oxid und dem Grundmaterial angeordnet. Das zeitliche Wachstum der Duplexschicht am Beispiel der Versuche unter 80 bar ist in den lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4-19 zu sehen. Nach 125 h Korrosionszeit ist eine dünne Oxidschicht zu sehen, die keine Karbide einhält. Bereits nach 250 h hat sich eine dünne Duplexschicht gebildet, die mit der Zeit weiter wächst (1000 h).

Neben dem Wachstum von kohlenstoffhaltigen Duplexschichten wurde die Anreicherung von Kohlenstoff in Form  $\text{Fe}_3\text{C}$  in der ferritischen Randzone an der Grenzfläche Oxid-Metall für die Stähle *T24* und *T92* bei 1 bar Druck nachgewiesen. Während  $\text{Fe}_3\text{C}$  für den Stahl *T24* für alle Versuchstemperaturen (550, 600, 650 °C) existent ist, entsteht bei der höchsten Versuchstemperaturen von 650 °C auf dem Stahl *T92* kein  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Die Abbildungen 4-20 und 4-21 zeigen Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop

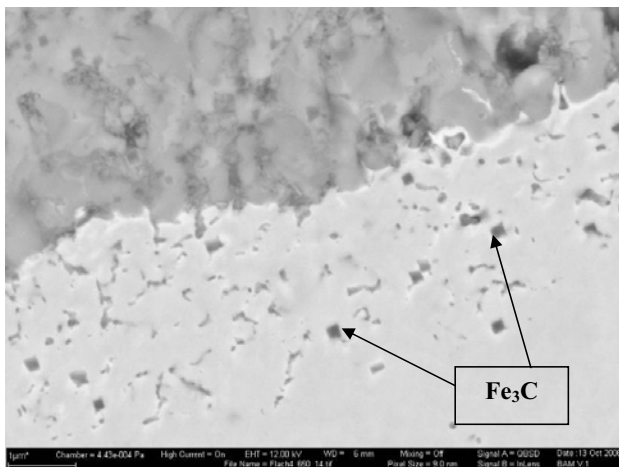


Abbildung 4-14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidungen an der Grenzfläche Oxid-Metall des Stahls *13CrMo44* nach 1000 h Korrosionsdauer bei 650 °C und 1 bar Druck in fließendem  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ .

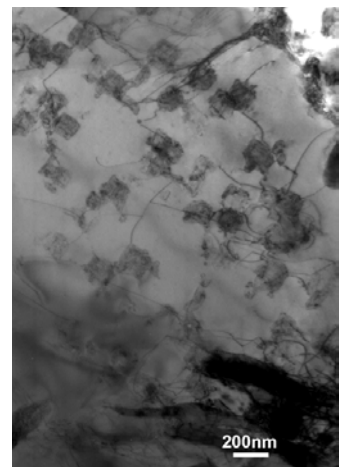


Abbildung 4-15: Transmissionselektronenmikroskopie der Grenzfläche Oxid-Metall mit den würfelförmigen  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidungen im *13CrMo44*.



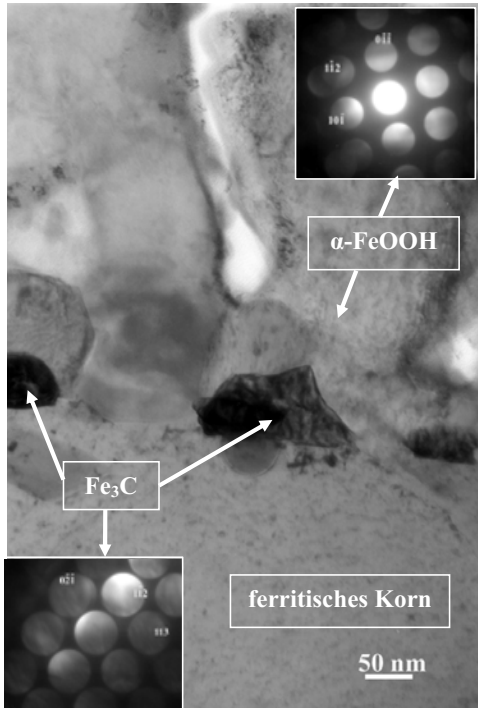


Abbildung 4-16: Analyse an der Grenzfläche Oxid-Metall für 13CrMo44 (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, 80 bar, 1000 h, 600 °C).

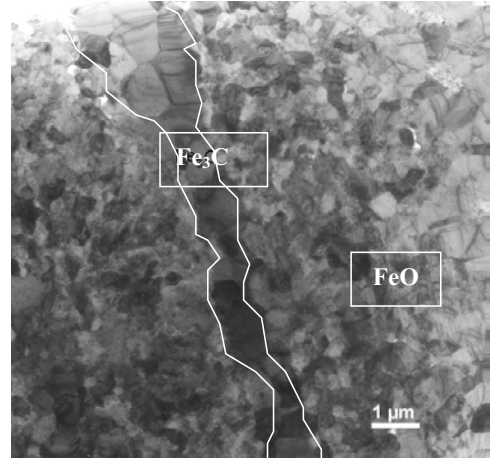


Abbildung 4-17: TEM-Aufnahme in der Duplexschicht, welche bei 80 bar und 600 °C nach 1000 h Korrosionszeit zwischen Oxid und Grundmaterial entstanden ist.

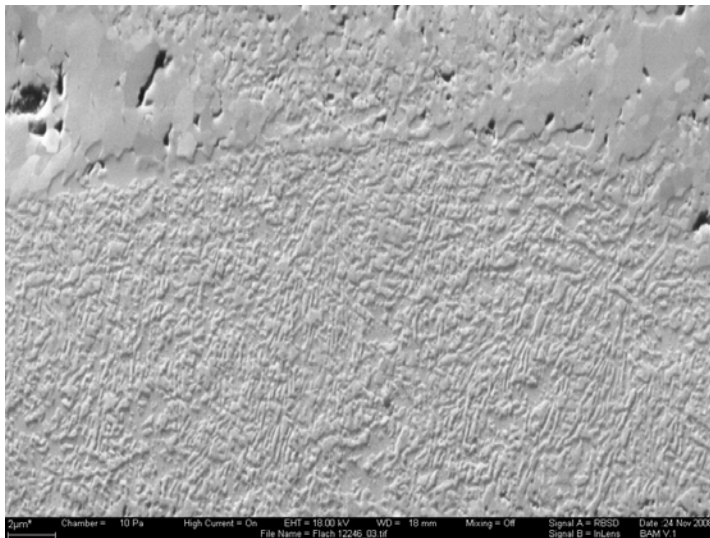
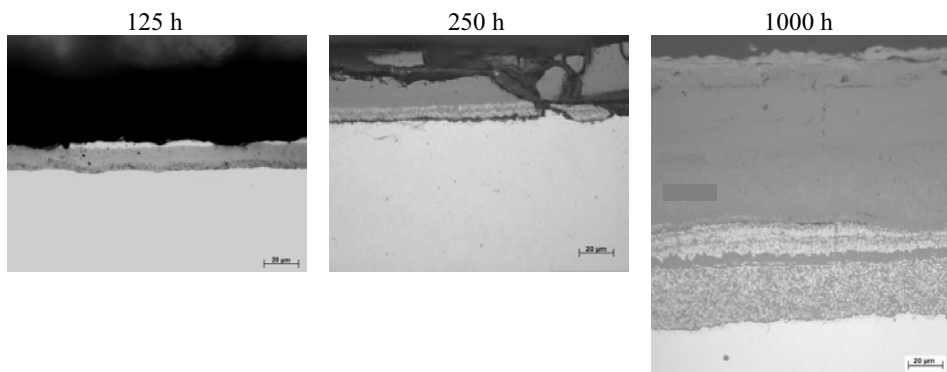


Abbildung 4-18: EBSD-Analyse einer Duplexschicht, reliefartige Kontrast entsteht durch den hohen Einstrahlwinkel der Elektronen und zeigt hochstehende Oxide und tiefer liegendes Fe<sub>3</sub>C

an der Grenzfläche Oxid-Metall auf den Oxidschichten der Legierungen *T24* bzw. *T92*, die drucklos bei 550 °C bzw. 600 °C nach 1000 h gewachsen sind. Durch die Abdiffusion von Chrom in die Oxidschicht entsteht eine ferritische Randzone, die erst in Wüstit und mit fortschreitender Korrosionsfront in Magnetit umgewandelt wird. An der Grenzfläche Oxid-Metall ist während des Korrosionsprozesses  $\text{Fe}_3\text{C}$  entstanden, welches eine Aufkohlung des Grundmaterials widerspiegelt. Die Karbide  $\text{Fe}_3\text{C}$  sind unterhalb der *internen Korrosionszone* angeordnet. Die 12 % Cr-Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* bilden weder unter 1 bar Druck noch unter erhöhten Drücken  $\text{Fe}_3\text{C}$  an der Grenzfläche Oxid-Metall aus. In den Abbildungen 4-22 und 4-23 sind die TEM-Untersuchungen an der Grenzfläche Oxid-Metall für den Stahl *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* dargestellt. Der Stahl *X20CrMoV12-1* zeigt unterhalb der Oxidschicht eine chromabgereicherte Ferritzone, die durch die Auswärtsdiffusion von Chrom zur Bildung eines chromreichen Oxids entstanden ist. Innerhalb der ferritischen Zone des Stahls *X20CrMoV12-1* befinden sich  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide. Für den Stahl *VM12 SHC* sind keine Ferritzone und keine  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide an der Grenzfläche Oxid-Metall sichtbar. Die TEM-Untersuchungen an der Grenzfläche Oxid-Metall zeigen eine bevorzugte Korrosion an den Korngrenzen, wo sich  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bilden. An den Flanken von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ist Magnetit zu finden. Die runden Oxide ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) unterhalb der Korrosionsfront befinden sich innerhalb der ehemaligen Körner des Grundgefüges und könnten durch Korrosion der Karbide an den Lattengrenzen entstanden sein.

Unter erhöhtem Druck des korrosiven Mediums findet keine  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Bildung an der Grenzfläche Oxid-Metall statt. Es wird eine Vergrößerung der  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Ausscheidungen im Grundmaterial beobachtet. Exemplarisch wurde an der Innenseite von einem *T92*-Rohr die Größe der  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide vor und nach dem Korrosionsprozess vermessen. Die Abbildungen 4-24 und 4-25 zeigen die  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide vor und nach der Korrosionsauslagerung unterhalb der Oxidschicht. Die Karbide erscheinen als helle Phase im Gefüge. Vor dem Korrosionsprozess liegen die Karbide fein verteilt an den Korn- und Lattengrenzen vor. Nach einer Korrosion in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  bei 80 bar, 625 °C und 1000 h sind die  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide stark vergrößert und die Anzahl der Karbide steigt bezogen auf diese Abbildungen von 273 auf 639 an. Die zugehörigen Summenkurven sind in Abbildung 4-26 dargestellt. Die Fläche unter der Summenkurve bis zum Erreichen einer kumulierten Häufigkeit von 100 % ist für die beiden untersuchten Zustände des Grundmaterials unterschiedlich. Für den korrodierten Zustand ist die Fläche wesentlich größer als für den Ausgangszustand des Grundmaterials. Das Volumen der chromreichen  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide hat somit zugenommen, was sowohl aus der Neubildung als auch aus der Vergrößerung der bereits existierenden  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide resultieren kann. Neben den  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidungen und Duplexschichten wurden in den

**Abbildung 4-19: Korrosionsschichten und Entwicklung der Duplexschicht auf dem Stahl *13CrMo44*, bei 600 °C, 80 bar in fließendem  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  nach verschiedenen Korrosionszeiten.**



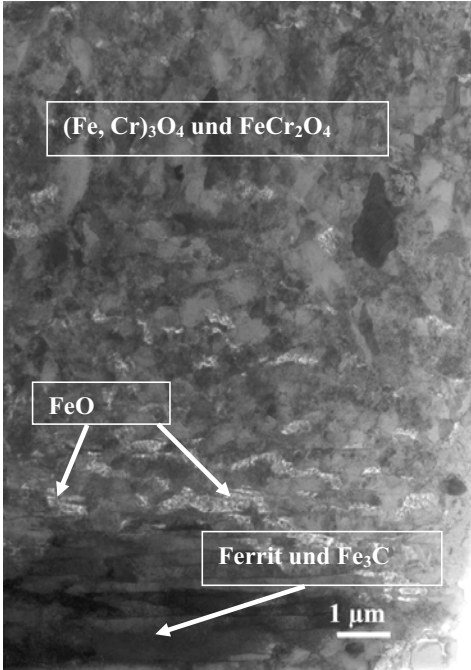


Abbildung 4-20: Mikroaufnahme an der Grenzfläche Oxid-Metall (1bar, 550 °C, 1000 h) für den Stahl T24.

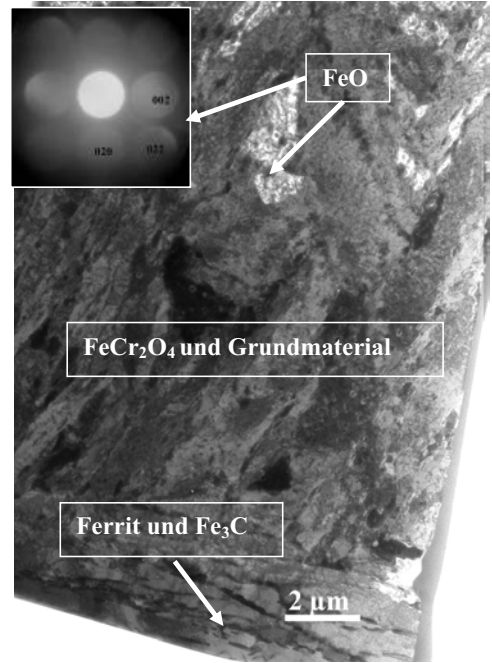


Abbildung 4-21: Mikroaufnahme an der Grenzfläche Oxid-Metall (1 bar, 600 °C, 1000 h) des Stahls T92.

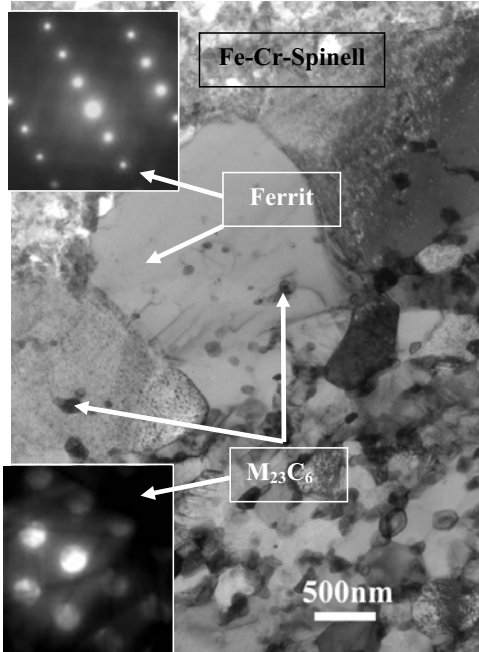


Abbildung 4-22: Mikroaufnahme an der Grenzfläche Oxid-Metall für X20CrMoV12-1(80 bar, 550 °C, 1000 h).

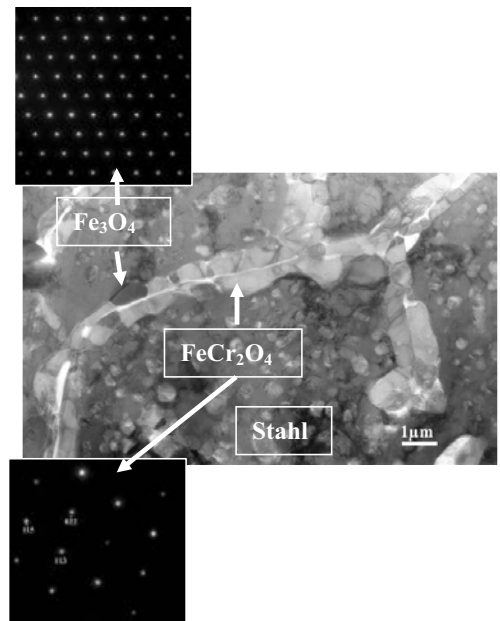


Abbildung 4-23: Mikroaufnahme an der Grenzfläche Oxid-Metall für den Stahl VM12 SHC (80 bar, 600 °C, 250 h).

Oxidschichten die Phasen  $\alpha$ -FeOOH und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  beobachtet. Der niedrig legierte Stahl *13CrMo44* zeigt nach einer Korrosion bei 80 bar, 600 °C und 1000 h an der Grenzfläche Oxid-Metall neben den  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidungen die Phase  $\alpha$ -FeOOH (Abbildung 4-16). Für die Stähle *13CrMo44* und *T92* ist unabhängig vom Druck innerhalb der äußeren Oxidschichten die Phase  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ermittelt worden (Abbildungen 4-27 und 4-28). Die Phase  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ist bis zu Temperaturen von 250 °C stabil und demnach nach dem Korrosionsprozess während der Abkühlung entstanden [WIS-09]. Das Auftreten der Phasen  $\text{Fe}_3\text{C}$  und  $\alpha$ -FeOOH an der Grenzfläche sowie das Auftreten von Eisencarbonyl  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  gibt einen starken Hinweis auf wasser- und kohlenstoffmonoxidinduzierte Korrosionsvorgänge an der Grenzfläche Oxid-Metall und innerhalb des Oxids.

Oberhalb 575 °C werden innerhalb der Oxidschichten unabhängig vom Druck und der Stahlzusammensetzung häufig lamellare Strukturen aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Fe beobachtet. Die Abbildung 4-29 zeigt eine TEM-Untersuchung der Oxidschicht auf dem Stahl *13CrMo44*, die nach 1000 h Korrosionszeit in fließendem  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  bei 1 bar Druck und 650 °C gewachsen ist. Der restliche Wüstit und das lamellare Auftreten von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Fe lässt den Zerfall von Wüstit bei der Abkühlung vermuten. Der Zerfall von Wüstit unter der Anwesenheit von Wasserdampf wurde auch von Punge-Wittler dokumentiert [PUN-88],

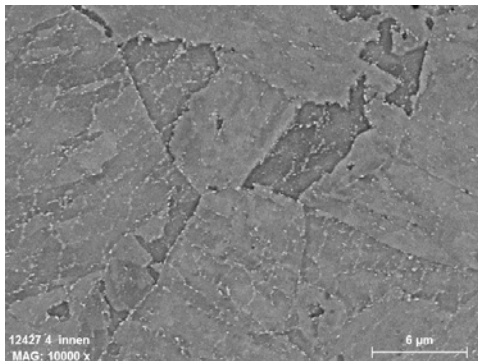


Abbildung 4-24: Grundmaterial an der Innenseite eines *T92*-Rohres vor dem Korrosionsprozess.

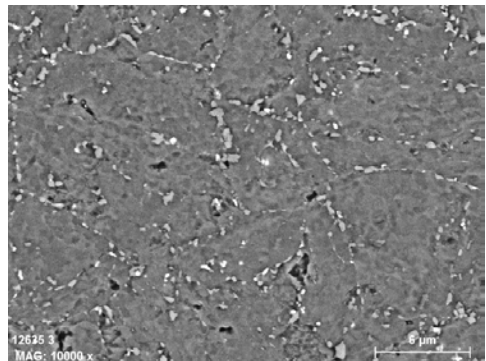


Abbildung 4-25: Grundmaterial an der Innenseite eines *T92*-Rohres nach 1000 h Korrosionsdauer in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  bei 80 bar und 625 °C.

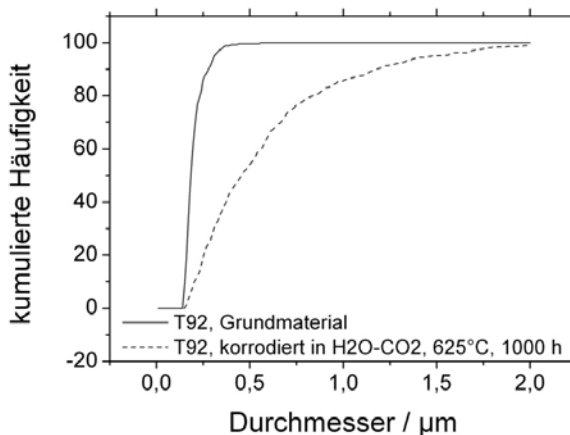


Abbildung 4-26: kumulierte Häufigkeit der  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbid vor und nach Korrosion im Grundmaterial unterhalb der Oxidschicht für den Stahl *T92*.

was unter anderem auf die Verschiebung des Nonvarianzpunktes zwischen Eisen, Wüstit und Magnetit im System Fe-O<sub>2</sub> durch Legierungselemente erklärt wird [BRA-54].

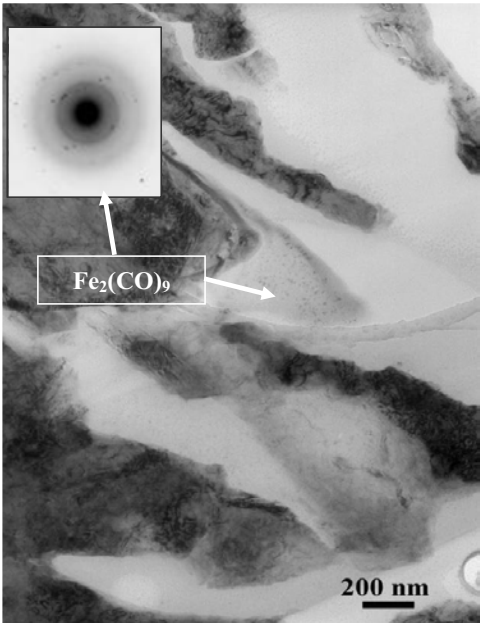


Abbildung 4-27: Hellfeldaufnahme innerhalb einer Oxidschicht, die nach 1000 h Korrosionszeit bei 1 bar und 650 °C auf dem Stahl 13CrMo44 gewachsen ist.

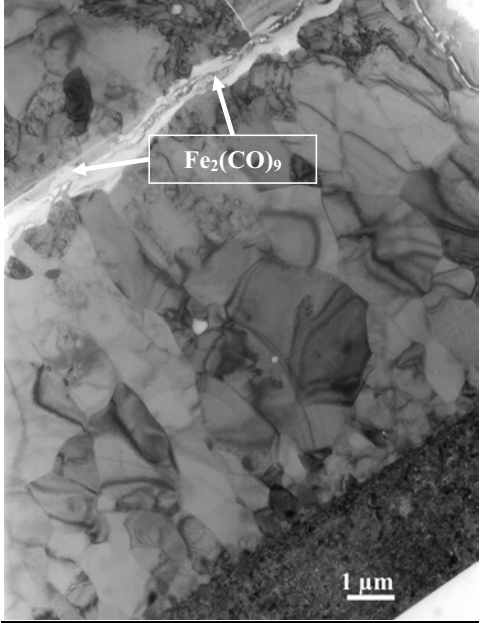


Abbildung 4-28: Mikroaufnahme in der Oxidschicht, die nach 1000 h bei 600 °C und 1 bar Druck auf dem Stahl T92 gewachsen ist.

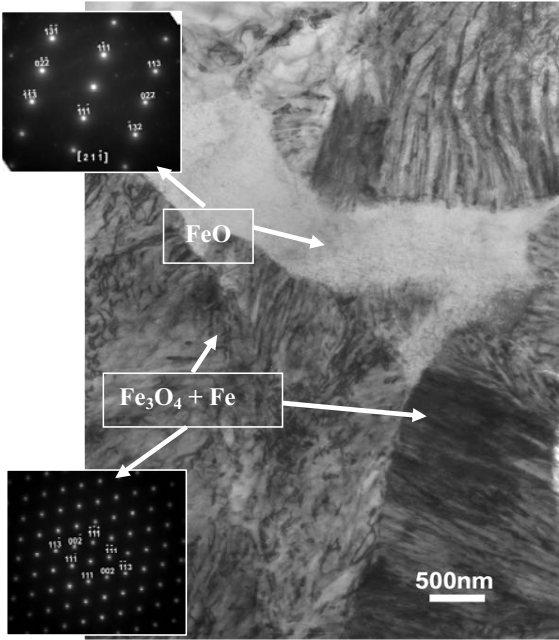


Abbildung 4-29: Hellfeldaufnahme (TEM) innerhalb einer Oxidschicht, die nach 1000 h Korrosionszeit bei 80 bar und 575 °C auf dem Stahl 13CrMo44 entstanden ist.

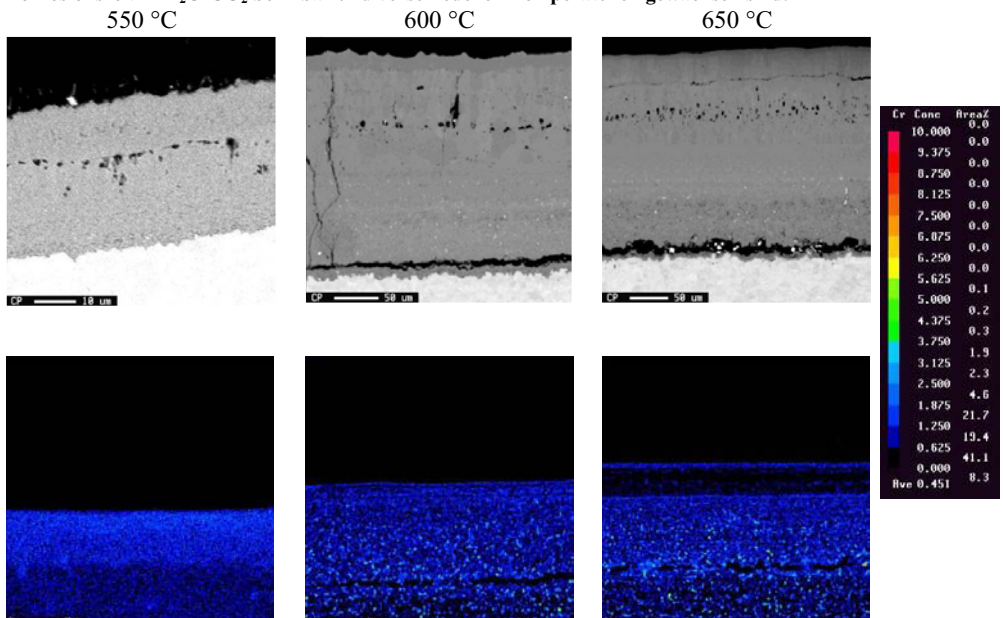
## 4.1.6 Elementverteilungen in den Oxidschichten und an der Grenzfläche Oxid-Metall

### 4.1.6.1 Cr-Verteilung

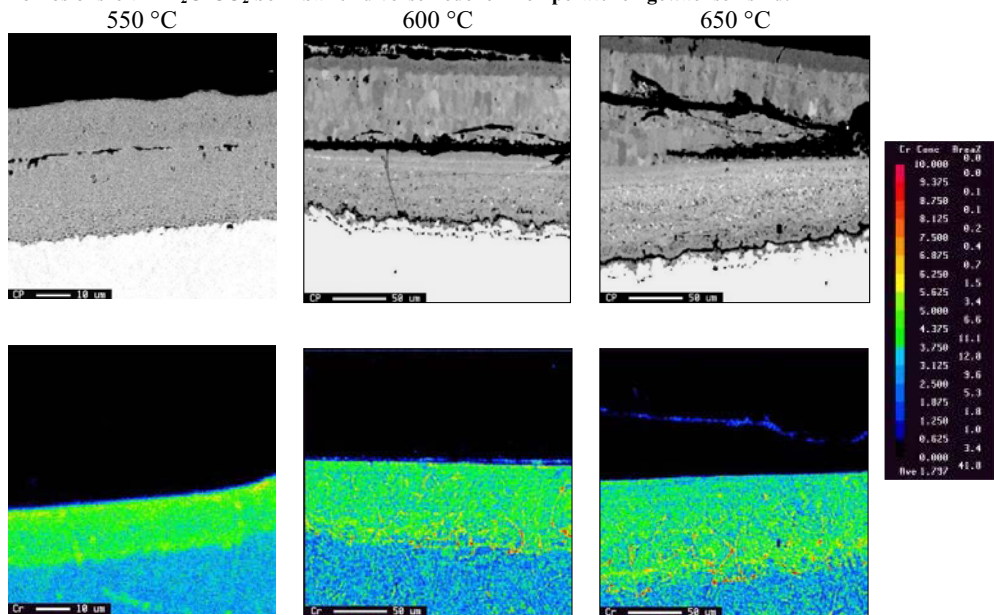
Eine wesentliche Reduzierung der Korrosionsraten wird gemäß Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 durch die Bildung von chromreichen Schichten, insbesondere  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  oder chromreichem Magnetit bewirkt. Diese chromreichen Schichten behindern die Diffusion des Eisens und des Sauerstoffs. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 war das Wachstum von schützenden chromreichen Spinellschichten für die Stähle *VM12 SHC* und *X20CrMoV12-1* in sauerstoffreichen und in dampfhaltigen Gasen zu erwarten. Unter den genannten Versuchsbedingungen wird jedoch für keinen der untersuchten Stähle eine dichte und schützende chromreiche Schicht beobachtet. Die Legierung mit einem Chromgehalt kleiner als 1 % Chrom bilden chromreicher Magnetit und Legierungen mit 2,4-12 % Chrom weisen chromreichen Magnetit und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in der inneren Korrosionszone auf. Je nach Temperatur, Legierungszusammensetzung und Druck ordnet sich die Phase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in Form von Partikeln oder unterbrochenen Bändern an. Korngröße, Oberflächenbeschaffenheit und Minoritätslegierungselemente beeinflussen die Ausbildung von chromreichen Schichten zu einem geringeren Maße (Kapitel 2.2.3 und 2.2.4).

Die Elektronenstrahlmikroanalysen in den Tafeln 4-8 bis 4-12 zeigen die Verteilung von Chrom innerhalb der Oxidschichten auf den in dieser Arbeit untersuchten Stählen, die nach 1000 h Korrosionszeit bei 1 bar Druck für verschiedene Temperaturen gewachsen sind. Die Chromverteilungsbilder der Oxidschichten, die unter erhöhtem Prozessdruck gewachsen sind, sind auszugsweise in den Tafeln 4-13 bis 4-17 dargestellt. Die Farbkodierung der Verteilungsbilder der niedrig legierten Stähle sind auf Chromkonzentrationen bis 10 % skaliert. Die 9-12 % Cr-Stähle sind auf die stöchiometrische Phase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  normiert, die 49 Masse-% Chrom enthält.

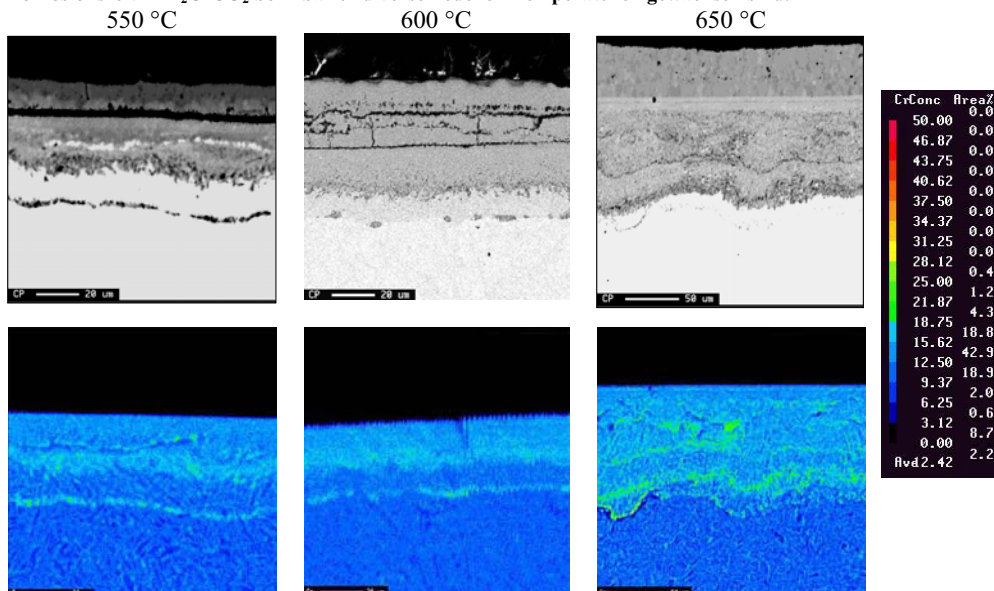
Tafel 4-8 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl *13CrMo44*, die nach 1000 h Korrosionszeit in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  bei 1 bar und verschiedenen Temperaturen gewachsen sind.



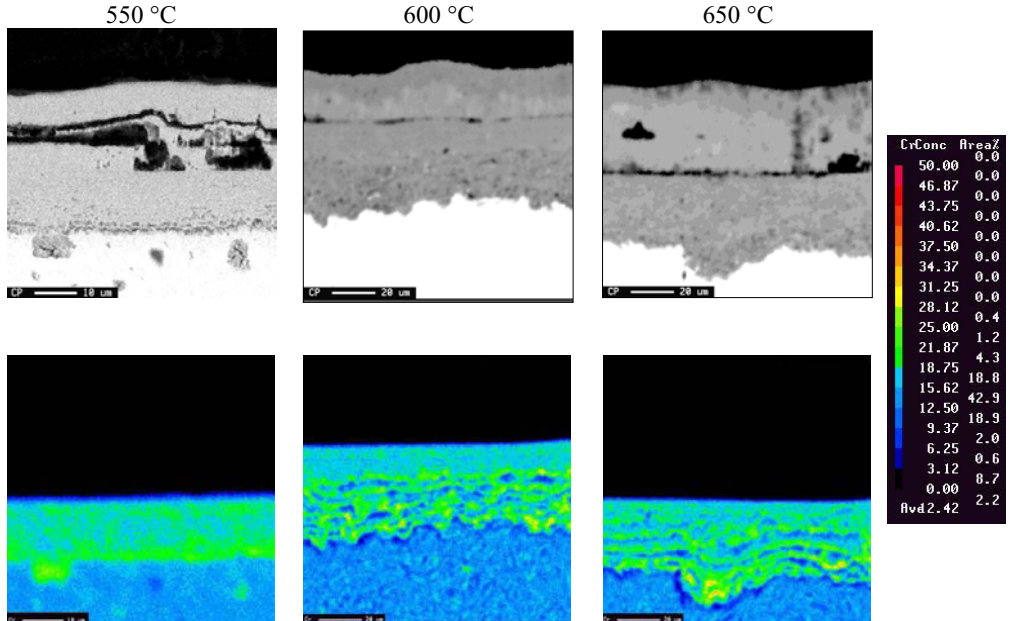
Tafel 4-9 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl T24, die nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 1 bar und verschiedenen Temperaturen gewachsen sind.



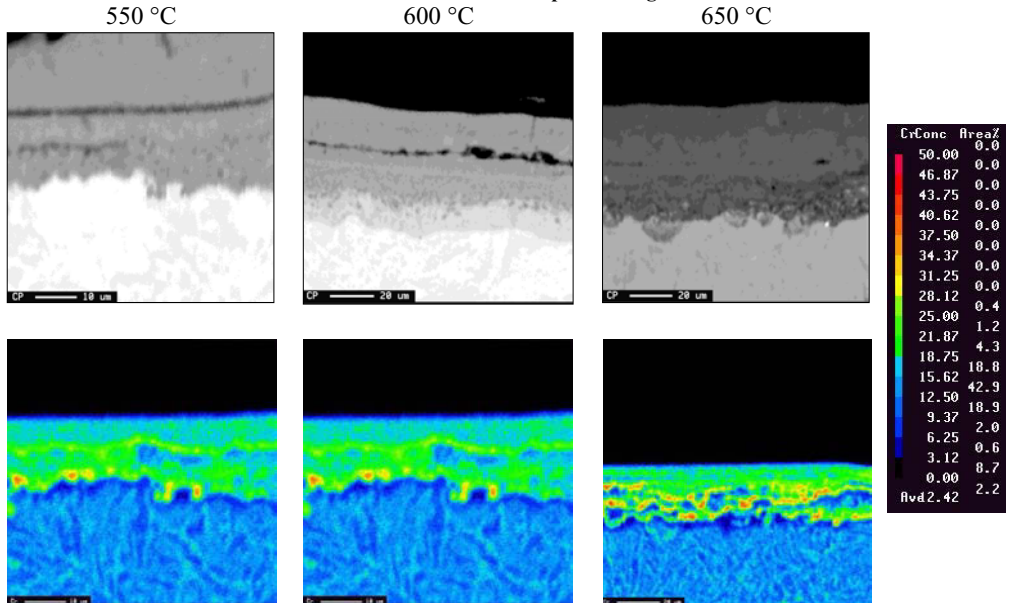
Tafel 4-10 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl T92, die nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 1 bar und verschiedenen Temperaturen gewachsen sind.



Tafel 4-11 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl *X20CrMoV12-1*, die nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 1 bar und verschiedenen Temperaturen gewachsen sind.



Tafel 4-12 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl *VM12 SHC*, die nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 1 bar und verschiedenen Temperaturen gewachsen sind.



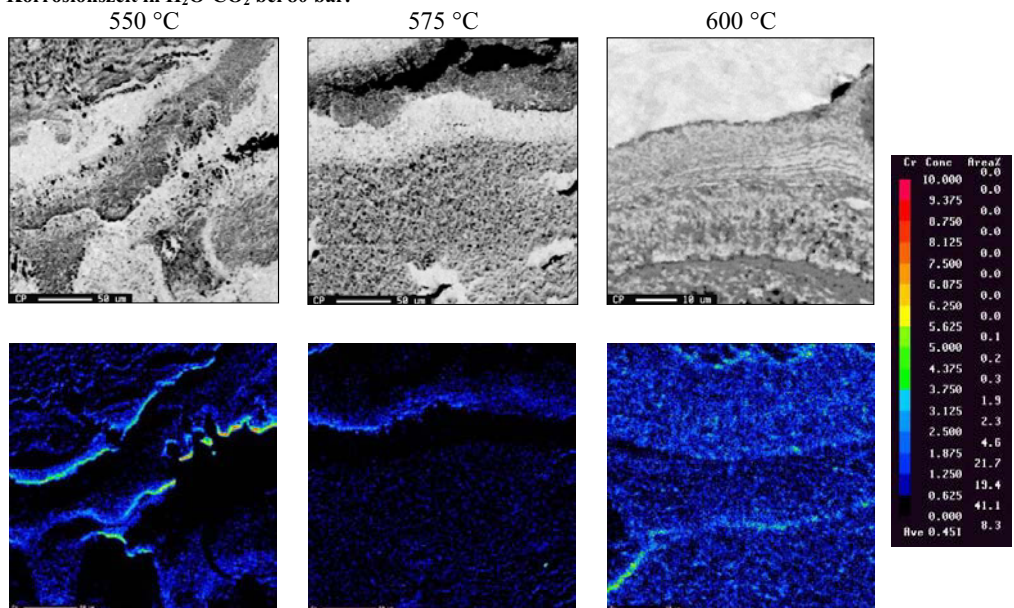
Betrachtet man die Ergebnisse unter 1 bar Druck, dann reichert sich Chrom mit steigendem Chromgehalt der Legierungen in den inneren Korrosionszonen an (Tafel 4-8 bis 4-12). In den Oxidschichten auf dem niedrig legierten Stahl *13CrMo44* gibt es Ausscheidungen, in denen Chrom geringfügig konzentriert ist (bis 2 %). In der inneren Korrosionszone des niedrig



legierten Stahls *T24* hat sich bereits ein chromreicher Magnetit mit bis zu 5 % Chrom und einzelne  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Partikel gebildet (Tafel 4-9). Eine Erhöhung der Temperatur verursacht lediglich eine Zunahme der inneren Korrosionszone, jedoch nicht die Erhöhung des Chromanteils im Magnetit. Eine deutliche Chromanreicherung in der inneren Korrosionszone von bis zu 20 % zeigen die Oxidschichten auf dem Stahl *T92* (Tafel 4-10). Hier liegen nanokristalliner Magnetit  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  neben  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  vor. In den Oxidschichten der Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* wurden mit steigender Temperatur einzelne  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Partikel und in Bändern angeordnete  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Partikel gebildet (Tafel 4-11 und 4-12). Die Bänder sind nicht geschlossen ausgebildet. Für die beiden Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* mit ca. 12 % Chrom werden bereits bei 600°C und teilweise bei 550 °C chromreiche Bänder in den inneren Korrosionszonen beobachtet. Im Vergleich zu dem Stahl *T92*, enthalten die inneren Korrosionszonen der 12 % Chrom-Stähle chromreiche Schichten mit höheren Chromniveaus zwischen 25 und 35 %, die eine feinkristalline Mischung aus  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  sind. Im Unterschied zum *X20CrMoV12-1* werden chromreiche Bänder in den Oxidschichten auf dem Stahl *VM12 SHC* erst bei hohen Korrosionstemperaturen von 650 °C ausgebildet.

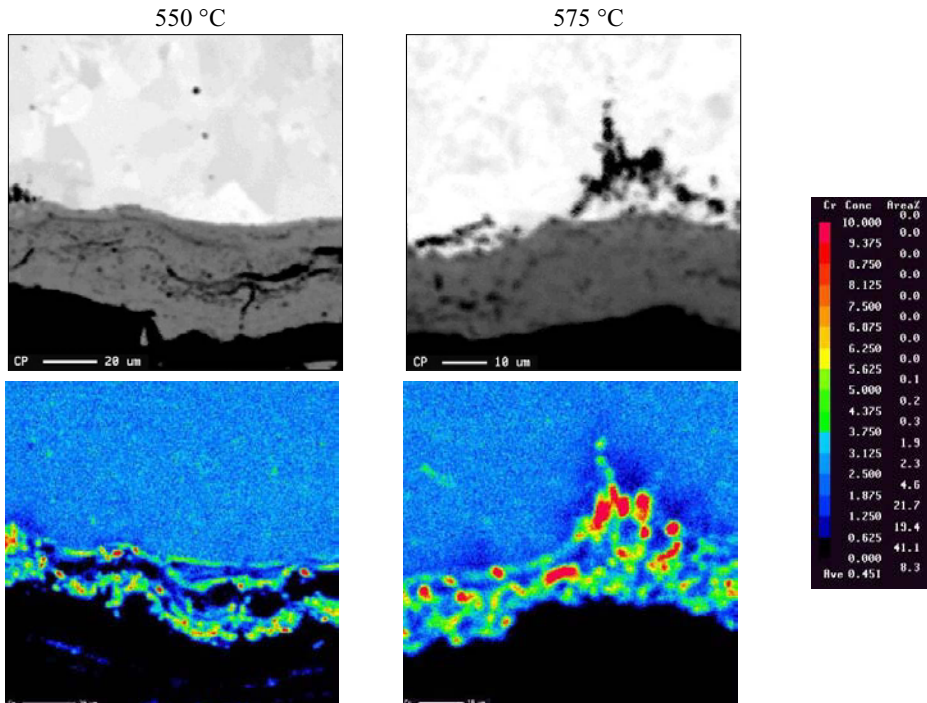
In den Tafeln 4-13 bis 4-17 sind Chromverteilungen in Oxidschichten gezeigt, die bei 80 bar (8 MPa) nach 1000 h Korrosionszeit in fließendem  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  entstanden sind. Da sich die Elementverteilungen bei einem Druck von 30 bar (3 MPa) nicht unterscheiden, werden die Ergebnisse unter Druck exemplarisch bei 80 bar gezeigt. Im Gegensatz zu den Versuchen unter 1 bar Druck werden für den niedrig legierten Stahl *13CrMo44* innerhalb der Oxidschichten Chromanreicherungen von bis zu 8 % an der Grenzfläche Oxid-Metall und im Oxid nachgewiesen (Tafel 4-13), was auf die verstärkte innere Korrosion bei erhöhtem Druck zurückgeführt werden kann (siehe Kapitel 4.1.2). Chrom konzentriert sich lokal am Rande der Duplexschichten und bildet Bänder aus. Im über der Duplexschicht- angeordneten Magnetit bzw. im Wüstit sind keine Chromanreicherungen beobachtbar (Tafel 4-13).

**Tafel 4-13 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl *13CrMo44* nach 1000 h Korrosionszeit in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  bei 80 bar.**

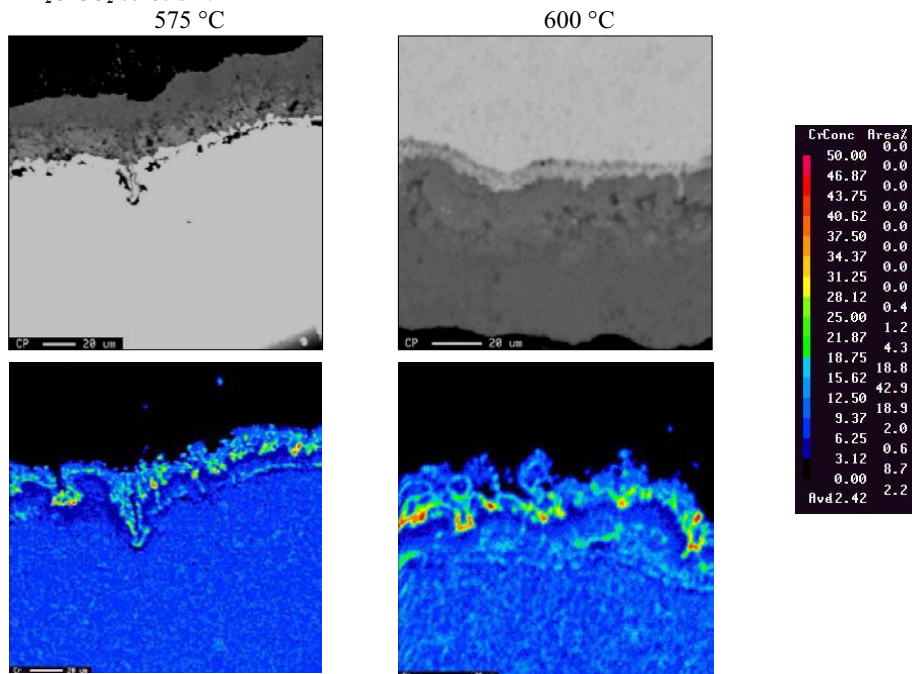


Auf dem Stahl *T24* hat sich in Übereinstimmung mit Versuchen unter 1 bar Druck chromreicher Magnetit mit einzelnen  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Ausscheidungen lokal an der Grenzfläche Oxid-Metall und innerhalb der inneren Korrosionszone gebildet (Tafel 4-9 und 4-14). Der chromreiche Magnetit enthält bis zu 12 Masse-% Chrom und bildet eine geschlossene Schicht. Der 9 % Chrom-Stahl *T92* zeigt innerhalb der inneren Korrosionszone chromreichen Magnetit und die Phase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Tafel 4-15).  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  liegt in Partikelform vor und bildet keine geschlossene Schicht. Sowohl der Stahl *X20CrMoV12-1* als auch der Stahl *VMI2 SHC* zeigen innerhalb der inneren Korrosionszone chromreiche  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Bänder, die aus einzelnen Partikeln bestehen (Tafel 4-16 und 4-17). Die chromreichen Bänder in den Oxidschichten der letztgenannten Stähle sind für unter Druck gewachsene Korrosionsschichten ausgeprägter als unter 1 bar Druck gewachsene Korrosionsprodukte (Tafel 4-11 und 4-12). Unter Druck wird die stöchiometrische Phase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  eher beobachtet als unter 1 bar Druck.

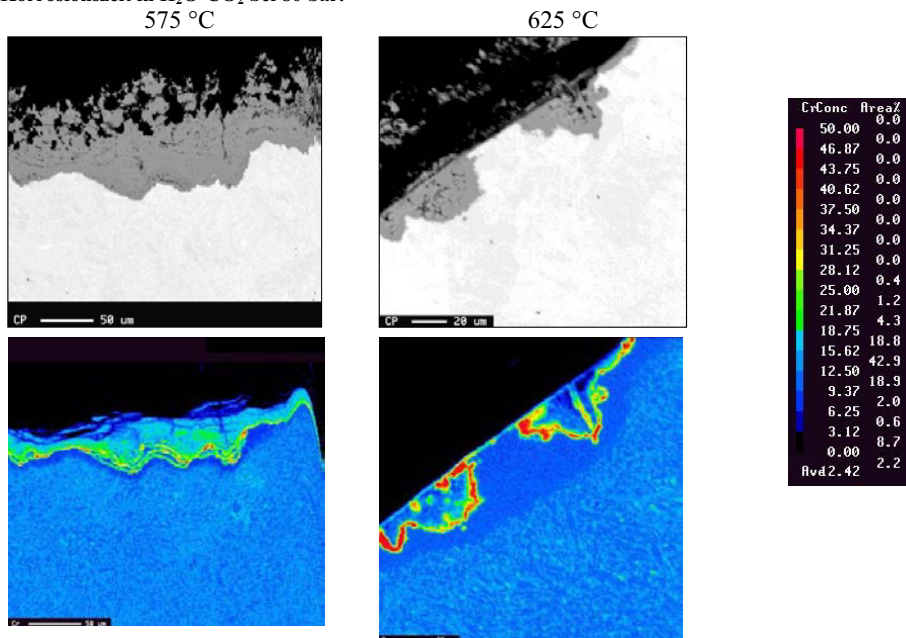
**Tafel 4-14: Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl *T24* nach 250 h Korrosionszeit in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  bei 80 bar.**



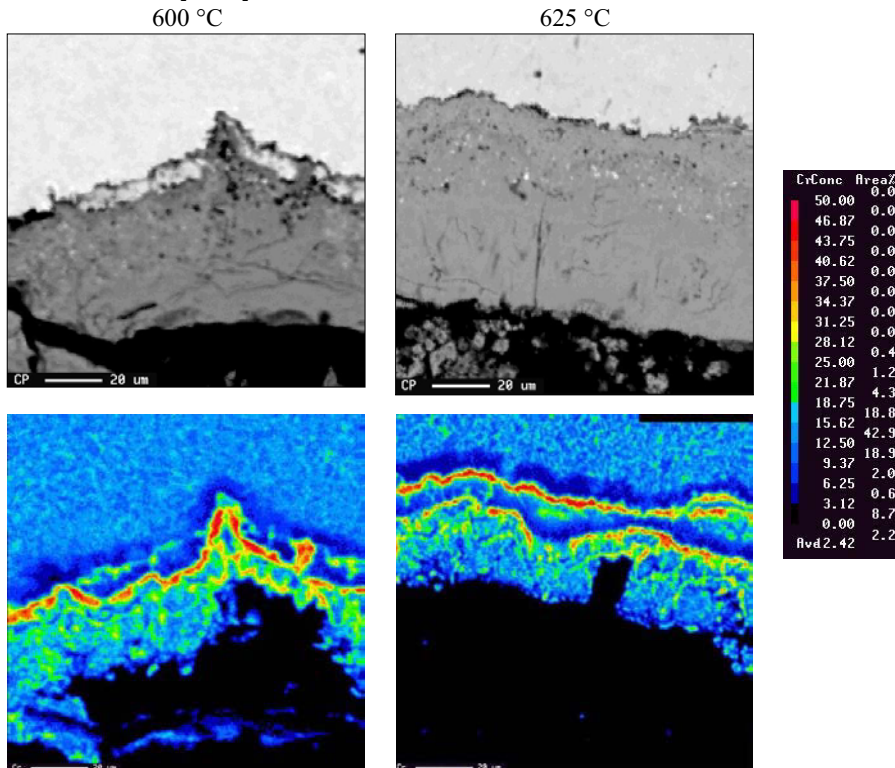
Tafel 4-15 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl T92 nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 80 bar.



Tafel 4-16 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl X20CrMoV12-1 nach 4000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 80 bar.



Tafel 4-17 Chromverteilung innerhalb der Oxidschichten auf dem Stahl *VM12 SHC* nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 80 bar.



## 4.2 Beeinflussung des Oxidschichtwachstums

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.2 ist das Oxidschichtwachstum beeinflusst von der Temperatur, Zeit und Chromgehalt der Legierungen. In den Abbildungen 4-30 bis 4-32 sind die Oxidschichtdicken auf den in dieser Arbeit untersuchten Stählen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Drücke des Gases bzw. Fluids nach 1000 h Korrosionszeit dargestellt. Die Verbindungslinien sollen die Zuordnung der Einzelmesspunkte zu den untersuchten Werkstoffen erleichtern.

Vor allem bei niedrigen Temperaturen kleiner als 550 °C sind die legierungsspezifischen Schichtwachstumsunterschiede noch klein. Erst bei höheren Temperaturen größer als 550 °C machen sich die Chromgehalte in den Legierungen bemerkbar. Mit Ausnahme des Stahles *13CrMo44* und *T24* bei 650 °C ordnen sich die Kurvenverläufe nach dem Chromgehalt des Grundmaterials an, wobei niedrige Chromgehalte ein stärkeres Oxidschichtwachstum bewirken als höhere Chromgehalte. Das Oxidschichtwachstum war für die niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* bei 650 °C durch den Spalt zwischen Oxid und Grundmaterial bestimmt (Vgl. Tafel 4-1).

Im Bereich der Untersuchungstemperaturen ist das Oxidschichtwachstum von der Temperatur abhängig. Je nach dem Chromgehalt der Legierungen und Druck des korrosiven Mediums variiert die Temperaturabhängigkeit des Oxidschichtwachstums.

Für die niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* aber auch für den höher legierten 9 % Cr-Stahl *T92* nehmen die Oxidschichtdicken deutlich mit steigender Temperatur zu.

Beispielsweise werden für den Stahl *13CrMo44* bei 1 bar Druck Schichtdicken von 36  $\mu\text{m}$  Dicke bei einer Versuchstemperatur von 550  $^{\circ}\text{C}$  erreicht (Abbildung 4-30). Eine Erhöhung der Korrosionstemperatur um 50 K hebt das Oxidschichtwachstum auf 260  $\mu\text{m}$  an. Der 9 % Cr-Stahl *T92* weist erst bei sehr hohen Temperaturen von 650  $^{\circ}\text{C}$  unter 1 bar Druck ein deutliches Schichtwachstum auf. Legierungen mit ca. 12 % Chrom (*VM12 SHC* und *X20CrMoV12-1*) zeigen bei 1 bar Druck eine schwache Temperaturabhängigkeit des Oxidschichtwachstums zwischen 550  $^{\circ}\text{C}$  und 600  $^{\circ}\text{C}$ . Die Oxidschichten wachsen bei einer Temperaturerhöhung um 50 K auf 650  $^{\circ}\text{C}$  nicht weiter an.

Höhere Drücke des korrosiven Mediums  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  beschleunigen das Oxidschichtwachstum insbesondere bei hohen Temperaturen (Abbildungen 4-31 und 4-32). Niedrig legierte Stähle reagieren sensitiver auf eine Druckerhöhung als 9-12 % Chrom-Stähle. Auf dem Stahl *13CrMo44* werden bereits bei 550  $^{\circ}\text{C}$  und 30 bar Druck  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  Schichten mit 100  $\mu\text{m}$  Dicke festgestellt, was einer Verdopplung im Vergleich zur Korrosion unter 1 bar Druck entspricht. Eine Erhöhung des Druckes  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  auf 80 bar lässt die Oxidschicht weiter auf ca. 150  $\mu\text{m}$  wachsen.

Für die Stähle *T24*, *T92* und *VM12 SHC* wird eine Erhöhung des Oxidschichtwachstums mit steigendem Druck von  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  insbesondere bei hohen Temperaturen beobachtet. Der Stahl *T92* mit 9 % Chrom liegt sowohl bei 1 bar als auch bei 80 bar unterhalb 550  $^{\circ}\text{C}$  auf dem Oxidschichtniveau der 12 % Chrom-Stähle und zeigt in diesem Bereich ein geringes temperaturabhängiges Oxidwachstum. Oberhalb 550  $^{\circ}\text{C}$  steigt jedoch das Oxidschichtwachstum für alle angewandten Gasdrücke stark an. In Übereinstimmung mit dem niedrig legierten Stahl *13CrMo44* führt die Anhebung des Druckes  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  zur Verringerung der Temperaturabhängigkeit des Oxidschichtwachstums für die höher legierten Stähle.

Aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen der unter 1 bar Druck und der unter Druck gewachsenen Oxiden müssen die Wachstumsbedingungen bei einem Vergleich kritisch einbezogen werden. Unterschiede ergeben sich durch die Rezirkulierung des Versuchsgases für alle druckgeführten Experimente, die unterschiedliche Probenformen sowie die Rauheit der Proben in den Experimenten.

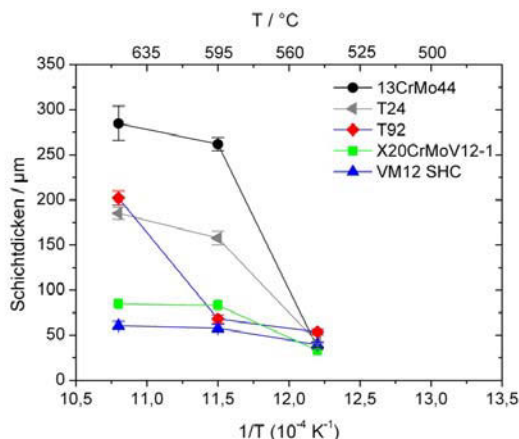


Abbildung 4-30: Oxidschichtdicken nach 1000 h Korrosionsdauer in fließendem  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  und 1 bar Druck. Die Verbindungslinien dienen der erleichterten Zuordnung der Messpunkte.

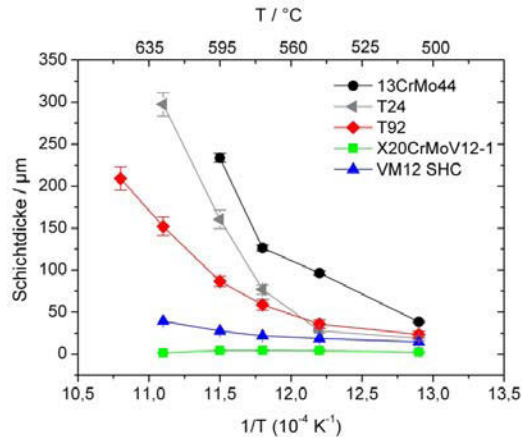


Abbildung 4-31: Oxidschichtdicken nach 1000 h Korrosionsdauer in fließendem H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> und 30 bar Druck. Die Verbindungslinien dienen der erleichterten Zuordnung der Messpunkte.

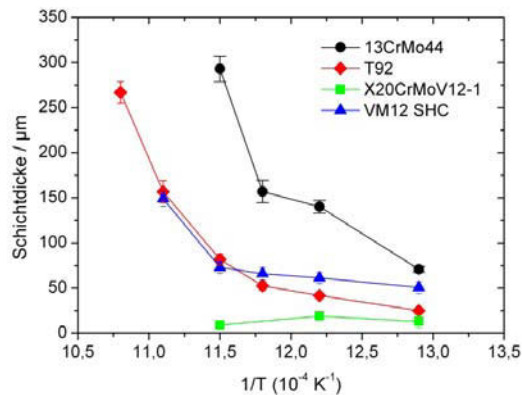


Abbildung 4-32: Oxidschichtdicken nach 1000 h Korrosionsdauer in fließendem H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> und 80 bar Druck. Die Verbindungslinien dienen der erleichterten Zuordnung der Messpunkte.

#### 4.2.1 Einfluss der Temperatur

In den Abbildungen 4-33 bis 4-37 sind die Oxidschichtdicken dargestellt, die nach 1000 h Korrosionszeit für 1 bar, 30 bar und 80 bar im Temperaturintervall von 500 bis 650 °C gemessen wurden. Diese Daten sind mit den Messpunkten in den Abbildungen 4-30 bis 4-32 identisch.

Das Oxidschichtwachstum steigt auf den untersuchten Stählen mit Ausnahme des Stahls *X20CrMoV12-1* mit der Temperatur für jeden Druck der Gasmischung an. Der Stahl *13CrMo44* zeigt unter 1 bar Druck ein im Vergleich zu den druckgeführten Experimenten andersartige Temperaturabhängigkeit des Oxidschichtwachstums (Abbildung 4-33). Die unter 1 bar Druck gewachsenen Oxidschichten lösten sich bei einer Korrosionstemperatur von 600 und 650 °C vom Grundmaterial ab (Tafel 4-1). Nach Meinung des Autors war das Oxidschichtwachstum durch die Risse und damit durch Gastransport bestimmt. Die unter Druck gewachsenen Oxidschichten zeigen eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit des Oxidschichtwachstums. Die Schichtdicken bei 30 und 80 bar Druck nehmen analog zueinander mit steigender Temperatur zu, wobei der höchste Druck von 80 bar die stärksten

Oxidschichten bewirkt. Bei einer Temperatur von 600 °C erreichen die Oxidschichten für 80 bar Druck eine Stärke von 293 µm und für 30 bar Druck eine Stärke von 233 µm. Ein starker Anstieg der Oxidschichten mit der Temperatur wird für den niedrig legierten Stahl *13CrMo44* für jeden angewandten Gasdruck beobachtet. Der Anstieg wird bei 1 bar Druck zwischen 550 °C und 600 °C und für die druckgeführten Versuche zwischen 575 °C auf 600 °C festgestellt.

Für den niedrig legierten Stahl *T24* ist das Oxidschichtwachstum bei 1 bar Druck und bei 80 bar Druck H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> unterhalb von 600°C vergleichbar (Abbildung 4-34). Unterhalb von 600 °C ändert sich das Oxidschichtwachstum mit steigendem Druck des korrosiven Mediums H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> kaum. Bei einer Temperatur von 650 °C und 1 bar Druck löste sich die Oxidschicht vom Grundmaterial. Aus diesem Grund wird dieser Messpunkt nicht zum Vergleich herangezogen.

Die Korrosionsraten des 9 %-Chrom-Stahl *T92* sind nach 1000 h für alle angewandten Drücke des korrosiven Mediums H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bis zu einer Grenztemperatur von 625 °C vergleichbar (Abbildung 4-35). Oberhalb von 625°C führt eine Erhöhung des Druckes H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> zu einem verstärkten Schichtwachstum.

Die Oxidschichten auf dem Stahl *X20CrMoV12-1* zeigen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Oxidschichtwachstums im Vergleich zu den anderen Stählen (Abbildung 4-36). Die Korrosion bei 1 bar Druck verursacht das Wachstum von starken Korrosionsschichten, die eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweisen. Für einen Druck von 30 und 80 bar wurde ein anomales Oxidschichtwachstum festgestellt. Anomales Schichtwachstum ist eine Verkleinerung der Oxidschichtdicken mit steigender Temperatur, was insbesondere für Legierungen mit mehr als 12 % Chrom in wasserdampfhaltigen Gasen erwartet wird (Kapitel 2.2.2). Schichten, die bei 600 °C gewachsen sind, erreichen eine höhere Schichtdicke von beispielsweise 4 µm während Schichten bei gleicher Auslagerungszeit bei einer Temperatur von 625 °C nur 1,5 µm stark sind (30 bar Druck). Unter einem Druck von 80 bar ist eine Verringerung der Oxidschichtdicke von 19 µm bei 550 °C auf 9 µm bei 600 °C zu beobachten.

Die Oxidschichtdicken auf dem 12 % Chrom-Stahl *VM12 SHC* nach 1000 h Korrosionszeit in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> weisen für alle Drücke des korrosiven Mediums eine schwache Zunahme der Korrosionsraten bis zur Grenztemperatur von 600 °C auf (Abbildung 4-37). Oberhalb von 600 °C findet eine Vergrößerung des Oxidschichtwachstums, insbesondere für dem höchsten Druck des korrosiven Mediums (80 bar) statt. Die Oxidschichtdaten für 1 bar Druck liegen zwischen den Werten für 30 und 80 bar.

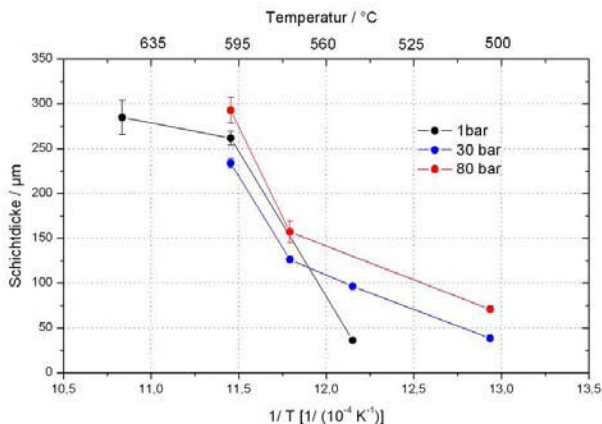


Abbildung 4-33 Oxidschichtwachstum nach 1000 h Korrosionsdauer in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur auf dem Stahl *13CrMo44*

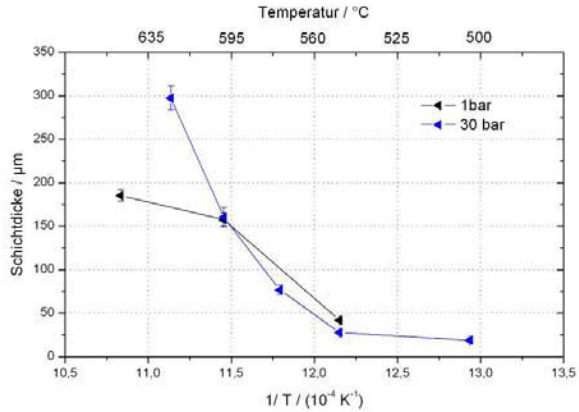


Abbildung 4-34 Oxidschichtwachstum nach 1000 h Korrosionsdauer in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  als Funktion der Temperatur auf dem Stahl T24

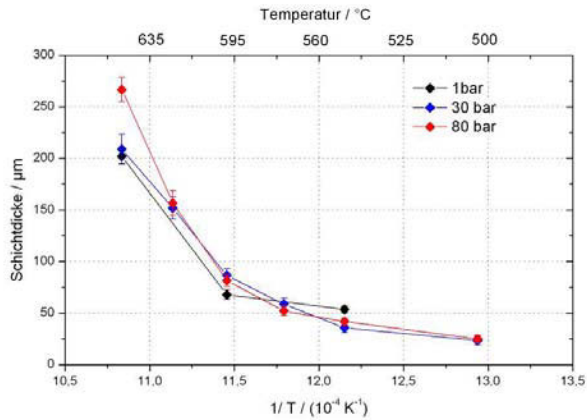


Abbildung 4-35 Oxidschichtwachstum nach 1000 h Korrosionsdauer in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  als Funktion der Temperatur auf dem Stahl T92

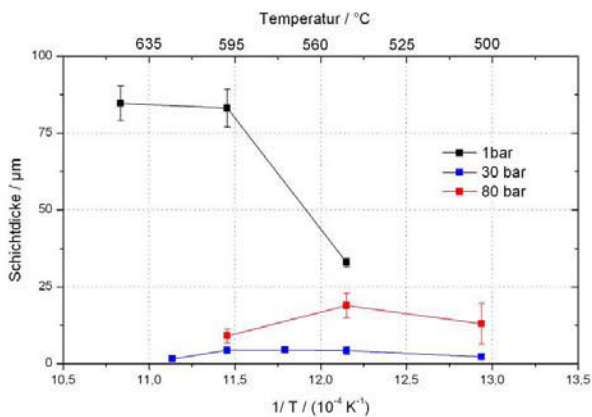


Abbildung 4-36 Oxidschichtwachstum nach 1000 h Korrosionsdauer in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  als Funktion der Temperatur auf dem Stahl X20CrMoV12-1



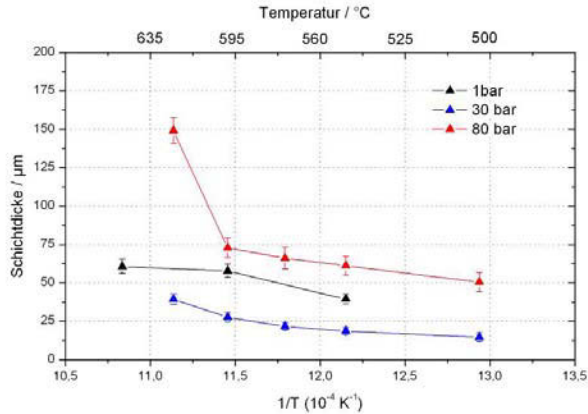


Abbildung 4-37 Oxidschichtwachstum nach 1000 h Korrosionsdauer in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur auf dem Stahl VM12 SHC

#### 4.2.2 Einfluss des Drucks

In den Abbildungen 4-38 bis 4-42 sind das Oxidschichtwachstum als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Diese Daten entsprechen den Messpunkten in den Abbildungen 4-30 bis 4-32.

Eine Vergrößerung der Oxidschichten ist für den Stahl 13CrMo44 mit Ausnahme von 600 °C bei 30 bar Druck für jede Korrosionstemperatur nachweisbar (Abbildung 4-38). Die Stähle T24 und T92 zeigen erst ab 625 °C, dass eine Erhöhung des Druckes H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> auf 80 bar Druck zu ausgeprägtem Oxidschichtwachstum führt (Abbildungen 4-39 und 4-40). So stellt sich für den Stahl T92 bei 650 °C und 1 bar Druck eine Schichtdicke von 202 ± 7,9 µm ein, die sich auf 209 ± 14,0 µm bei 30 bar und 267 ± 11,8 µm bei 80 bar vergrößert. Die Korrosionsraten auf den 12 % Cr-Stählen X20CrMoV12-1 und VM12 SHC nehmen erst mit steigendem Druck ab und vergrößern sich bei einer Druckzunahme von 30 bar auf 80 bar (Abbildungen 4-41 und 4-42). Analog zu den niedrig legierten Stählen und den 9 %-Chrom-Stählen wird für die 12 % Cr-Stähle ein Druckeinfluss besonders bei hohen Korrosionstemperaturen beobachtet. Auf dem Stahl VM12 SHC wurde beispielsweise für einen Korrosionsdruck von 30 bar und eine Temperatur von 625 °C eine Schichtdicke von 40 ± 3,2 µm gemessen. Eine Erhöhung des Korrosionsdruckes auf 80 bar verursacht das Wachstum von 150 ± 8,5 µm dicken Schichten. Die Messunsicherheiten von 1σ der Schichtdicke sind in den jeweiligen Diagrammen eingezeichnet. Damit sind die oben angeführten Aussagen und Vergleiche signifikant und liegen nicht im Unsicherheitsbereich.

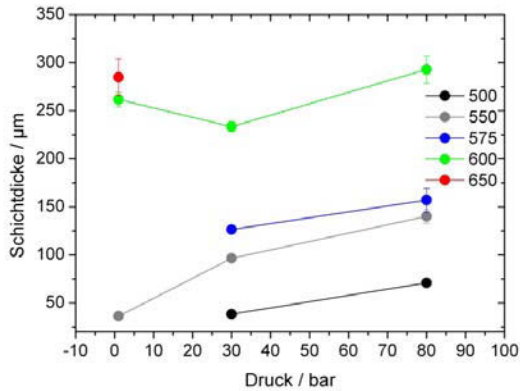


Abbildung 4-38 Schichtdickenwachstum als Funktion des Druckes für den Stahl *13CrMo44* nach 1000 h Korrosionsdauer in  $H_2O-CO_2$ .

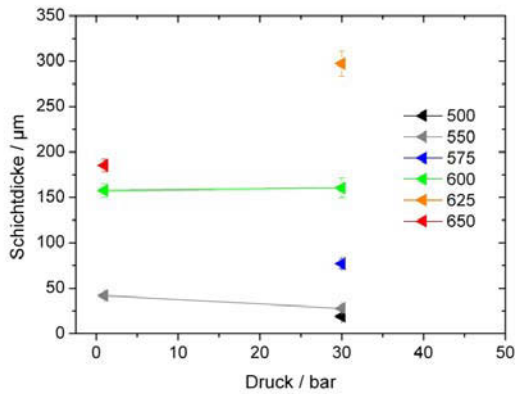


Abbildung 4-39 Schichtdickenwachstum als Funktion des Druckes für den Stahl *T24* nach 1000 h Korrosionsdauer in  $H_2O-CO_2$ .

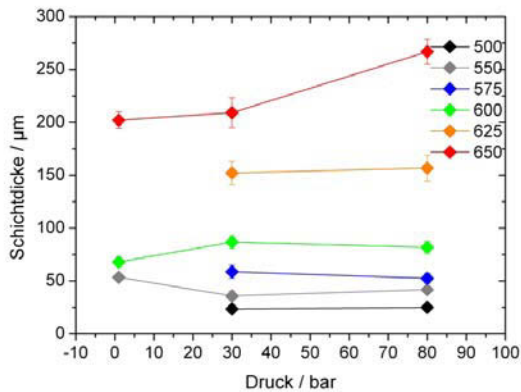


Abbildung 4-40 Schichtdickenwachstum als Funktion des Druckes für den Stahl *T92* nach 1000 h Korrosionsdauer in  $H_2O-CO_2$ .

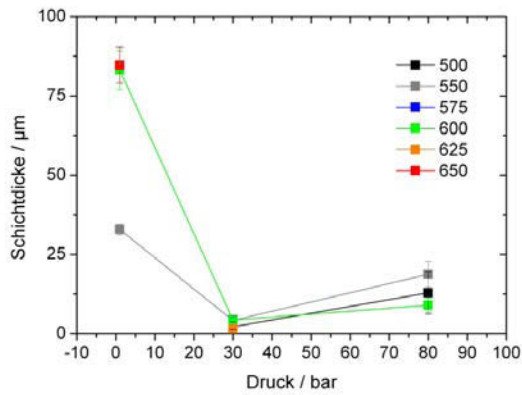


Abbildung 4-40 Schichtdickenwachstum als Funktion des Druckes für den Stahl X20CrMoV12-1 nach 1000 h Korrosionsdauer in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

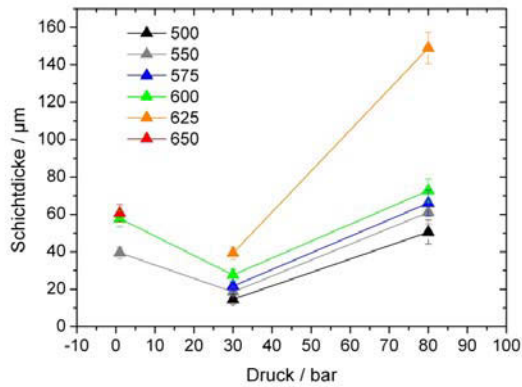


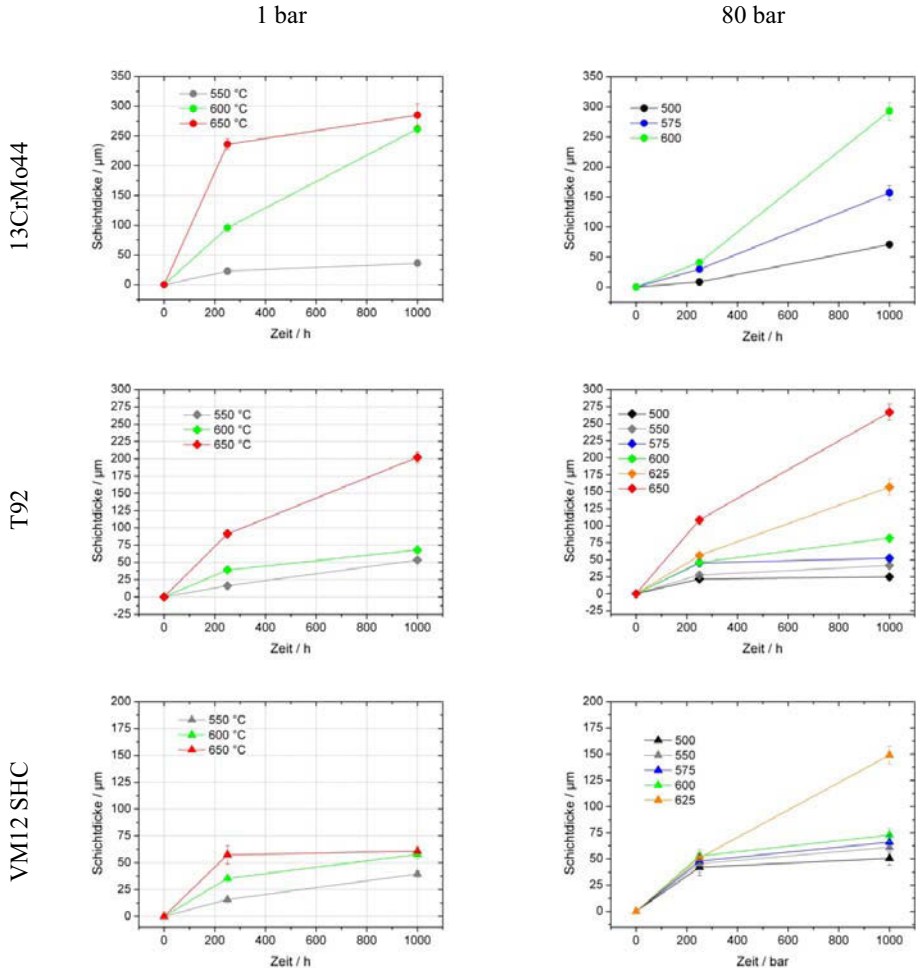
Abbildung 4-41 Schichtdickenwachstum als Funktion des Druckes für den Stahl VM12 SHC nach 1000 h Korrosionsdauer in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

### 4.2.3 Einfluss der Zeit

Von den sinnvollen Modellen mit linearen, parabolischen und kubischen Wachstum, stimmt das parabolische Wachstum am besten mit den Schichtdickenverläufen in Tafel 4-18 überein (Vgl. Kapitel 5.1). Die dargestellten Messpunkte entsprechen den Daten in den Abbildungen 4-30 bis 4-32.

Die Oxidschichtdicken auf dem niedrig legierten Stahl *13CrMo44* weisen für einen Druck von 80 bar zeitabhängiges Wachstum mit Inkubationszeit auf. In Tafel 4-18 ist dargestellt, dass sich nach 250 h Korrosionszeit relativ dünne Schichten im Temperaturintervall von 500 bis 600 °C bei 80 bar Druck bilden. Nach 1000 h Korrosionszeit und 80 bar Druck sind die Oxidschichten stark gewachsen und weisen bei einer Versuchstemperatur von 600°C Oxidschichtdicken bis zu 293 µm auf. Eine Versuchstemperatur von 500 °C führt nach 1000 h Korrosionszeit zu 75 µm dicken Schichten.

Tafel 4-18 Oxidschichtwachstum als Funktion der Zeit für 1 und 80 bar Druck des korrosiven Mediums H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.



Dies entspricht einer Rate, die für den Einsatz in Kraftwerken zu hoch ist. Die Ausbildung einer Inkubationszeit ist auf dem Stahl 13CrMo44 unter 1 bar Druck der Gasmischung nicht beobachtet worden.

Im Gegensatz zum zeitlichen Oxidschichtwachstum auf dem niedrig legierten Stahl 13CrMo44 bei 80 bar Druck, zeigen die Oxidschichten auf dem 9 % Cr-Stahl T92 und dem 12 % Cr-Stahl *VMI2 SHC* während einer Korrosionsbelastung in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> unter 1 bar Druck und 80 bar Druck ein Wachstum ohne Inkubationszeit. Nach 1000 h Versuchsdauer wird der Temperatureinfluss stärker sichtbar. Das Oxidschichtwachstum ist besonders bei hohen Temperaturen, beispielsweise bei 80 bar Druck zwischen 625 °C und 650 °C, beschleunigt.

#### 4.2.4 Unsicherheitsbudget

In jedem druckbestimmten Experiment sind bis zu 3 Rohre in je einem Ofen angeordnet und werden parallel korrodiert. Das Temperaturprofil entlang der Rohrachse wird über die gesamte Versuchsdauer aufgezeichnet und dient zur Bestimmung einzelner Temperaturen, bei denen die metallographischen Untersuchungen stattfinden. Die radiale Temperaturunsicherheit wurde messtechnisch nicht erfasst, könnte sich jedoch in den Oxidschichtdicken widerspiegeln.

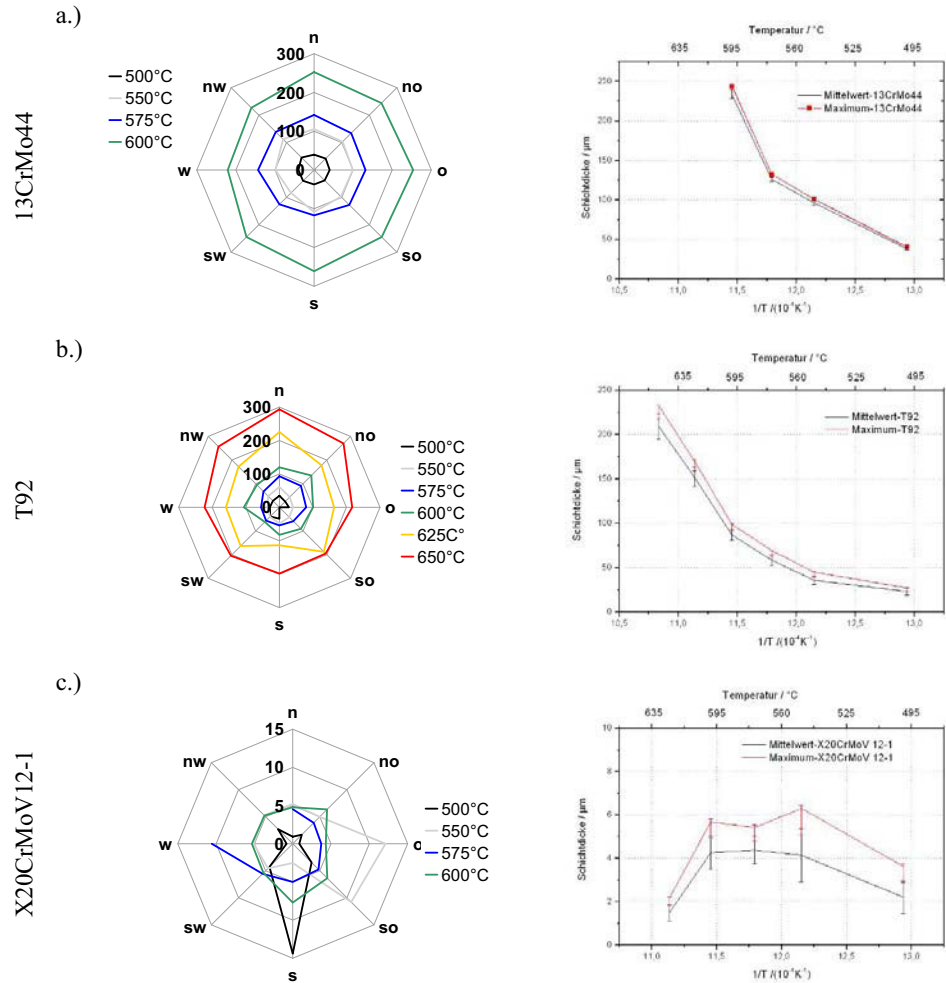
Die axialen und radialen Temperaturen könnten dabei beeinflusst werden durch herstellungsbedingte Wanddickenunterschiede der Rohre und die Position der Rohre innerhalb des Ofens. Der axiale Wärmetransport ist bei dickwandigen Rohren höher als bei dünnwandigen Rohren, sodass insbesondere der Stahl *VMI2 SHC* mit der kleinsten Wanddicke von 4 mm, variierende Temperaturen radial zur Rohrachse ausbilden könnte. Abgesehen von unterschiedlichen Temperaturen könnten Abweichungen in den Oxidschichtdicken eine Folge des Korrosionsprozesses, unterschiedlicher Umfangstemperaturen (Kapitel 3.3.3.5) aber auch der Präparation sein. Abplatzungen, Verlust von Legierungselementen durch Abdampfeffekte sowie durch die Präparation bedingte Schädigungen an den Oxidschichten geben eine kleinere Schichtdicke wieder als real gewachsen ist. Größere Schichtdicken können unter anderem durch die Ablagerung von mitgerissenen Oxidpartikeln oder durch die Kondensation abgedampfter Legierungselementen und deren Verbindungen verursacht werden.

Aufgrund der möglichen Varianz der Oxidschichten senkrecht zur Rohrachse bzw. in den Querschliften, wurde überprüft, ob die Oxidschichten in Bezug auf die Ofenlage bevorzugte Wachstumsrichtungen ausbilden. Die Analyse wurde gemäß den Ausführungen in Kapitel 3.4.3 durchgeführt. Die Abbildungen 4-43 bis 4-46 zeigen die temperaturabhängigen Windrosendarstellungen der gemessenen Oxidschichten nach der Korrosion unter 30 bar und 80 bar Druck nach 1000 h Korrosionsdauer für alle parallel untersuchten Stähle. Die Himmelsrichtungen geben die Lage des Schliffes im Ofen wieder (Kapitel 3.4.2). Die richtungsabhängige Vergrößerung der Schichtdicken ist auf Einzelwerte begrenzt, wodurch sich der Einfluss von unterschiedlichen Temperaturen ausschließen lässt. Ein Vergleich mit den Oxidschichten ergibt, dass infolge von Abplatzungen bzw. präparativ bedingten Verlusten an der Oxidschicht das Auftreten von Minima und Maxima verursacht worden ist. Besonders für den Stahl *X20CrMoV12-1* wurde eine brüchige Oxidschicht festgestellt, die sich nur sehr schwer während des Abkühlvorganges und während der Präparation erhalten lässt.

Aufgrund der möglichen Beeinflussung der Schichtdicken, wurden die Schichtdickenmaxima in jeder Richtung ausgewertet und der Einfluss auf den Verlauf der Schichtdicke als Funktion der reziproken Temperatur analysiert. In Tafel 4-19 sind die Windrosendarstellungen dargestellt, die sich für die Stähle *13CrMo44*, *T92* und *X20CrMoV12-1* nach 1000 h Korrosionsdauer bei 30 bar Druck der Gasmischung aus den Maxima ergeben. Die Maxima

wurden dabei aus den größten 5 Werten ermittelt. Eine Einteilung der 100 Messwerte pro Windrosenrichtung hatte zuvor ergeben, dass sich 5 Werte in der höchsten Schichtdickenklasse befanden. Die Klassenbreite wurde nach Sachs durch  $(s_{\max} - s_{\min})/14,5$  errechnet [SAC-67]. Die größten relativen Abweichungen vom Mittelwert sind für den Stahl *X20CrMoV12-1* vorhanden. In absoluten Werten beträgt die Abweichung 2  $\mu\text{m}$ . Der Verlauf der Schichtdicken als Funktion der Temperatur wird durch die Auswertung der Maxima an Stelle der Mittelwerte nicht verändert. Die Berücksichtigung der Mittelwerte wird daher als repräsentativ für die Schichtdickenbestimmung angesehen.

**Tafel 4-19 Windrosendarstellungen der Maxima sowie Schichtdicke als Funktion der Temperatur (Maxima, Mittelwerte) für die Stähle a.) *13CrMo44*, b.) *T92* und c.) *X20CrMoV12-1* nach 1000 h Korrosionsdauer bei 30 bar Druck  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  [ $\mu\text{m}$ ].**



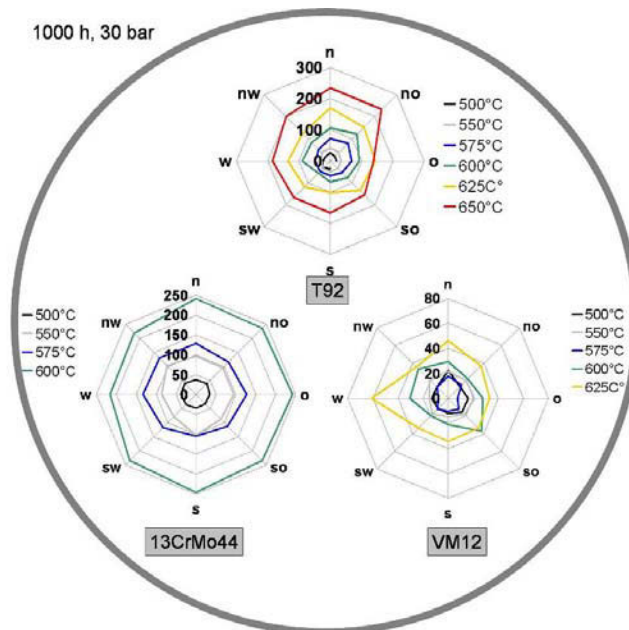


Abbildung 4-42: Lage der Versuchsröhre im Ofen und Windrosendarstellungen der Oxidschichten für 13CrMo44, T92 und VM12 nach 1000 h Korrosionsdauer bei 30 bar Druck des korrosiven Mediums [ $\mu\text{m}$ ].

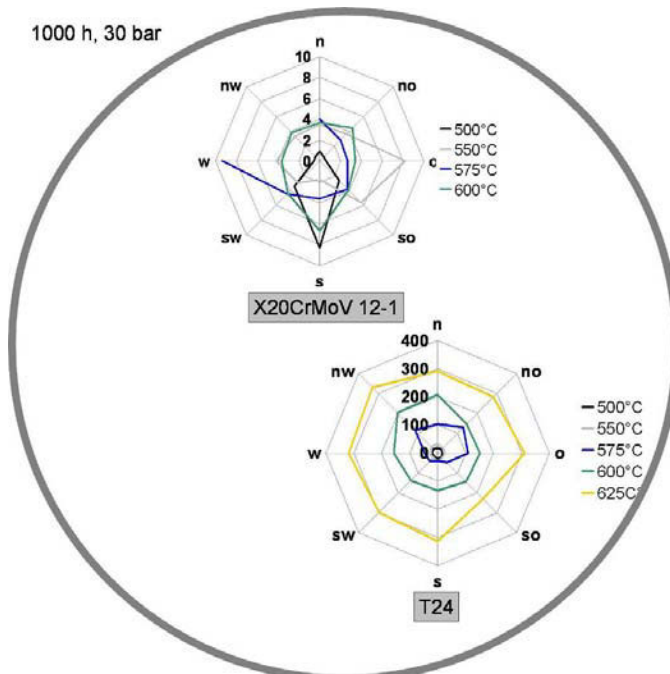


Abbildung 4-43: Lage der Versuchsröhre im Ofen und Windrosendarstellungen der Oxidschichten für X20CrMoV12-1 und T24 nach 1000 h Korrosionsdauer bei 30 bar Druck des korrosiven Mediums [ $\mu\text{m}$ ].

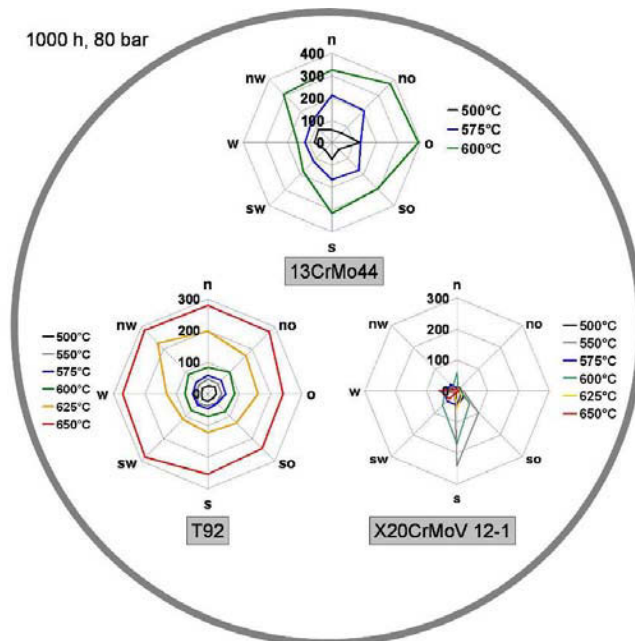


Abbildung 4-44: Lage der Versuchsröhre im Ofen und Windrosendarstellungen der Oxidschichten für *13CrMo44* und *T92* nach 1000 h Korrosionsdauer und für *X20CrMoV12-1* nach 4000 h Korrosionszeit bei 80 bar Druck des korrosiven Mediums [ $\mu\text{m}$ ].

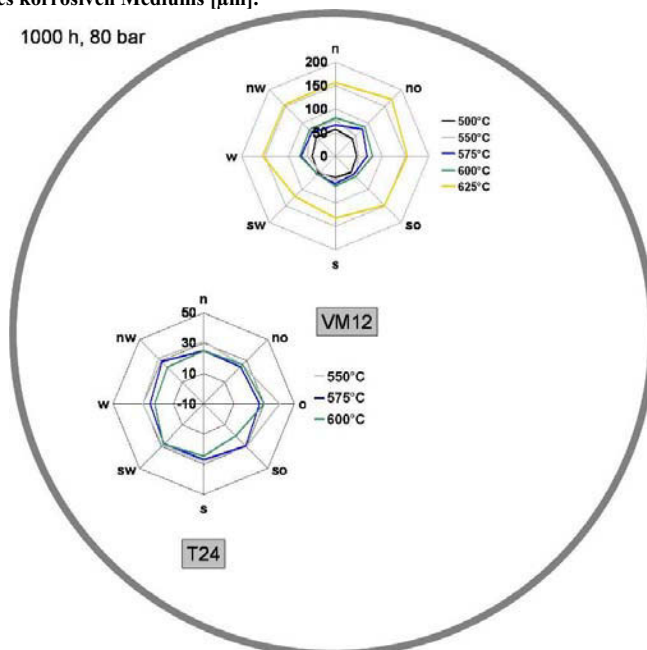


Abbildung 4-45: Lage der Versuchsröhre im Ofen und Windrosendarstellungen der Oxidschichten für *VM12 SHC* und *T24* nach 1000 h Korrosionsdauer bei 80 bar Druck des korrosiven Mediums [ $\mu\text{m}$ ].



## 4.2.5 Wirkung von Druck und Temperatur während der Korrosion in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

Zur Quantifizierung des Temperatur- und Druckeinflusses wurden die Oxidschichten mit der in Kapitel 3.4.3 vorgestellten Software Design Expert 7 mit einem linearen Zwei-Stufen-Modell ausgewertet [DES-08]. Das lineare Gleichungssystem, auf dem die Analyse beruht, erlaubt eine Berechnung des Schichtdickenwachstums innerhalb des gewählten Intervalls. An Hand der errechneten Koeffizienten kann der Einfluss der Einzelparameter und deren Abhängigkeit untereinander bewertet werden (Wechselwirkung). Aus den Wirkungskoeffizienten ist es möglich, die Werkstoffe bezüglich des temperatur- und druckabhängigen Wachstums quantitativ zu vergleichen. In den Abbildungen 4-47 bis 4-49 sind die Temperatur ( $a_1$  in Gl. 39), die Druck ( $a_2$  in Gl. 39), - und die Wechselwirkungskoeffizienten ( $a_3$  in Gl. 39) zwischen Druck und Temperatur dargestellt, die sich nach der Auswertung der Schichtdicken nach 1000 h Korrosionsdauer auf der Innenseite der Rohre in den Temperaturintervallen 500-550 °C, 550-575 °C, 575-600 °C und 600-625 °C im Druckintervall von 30 und 80 bar für jeden einzelnen Werkstoff ergeben. Die Schichtdicken für die Intervalle von 1 und 30 bzw. 1 und 80 bar wurden nicht ausgewertet, da die Randbedingungen (Probenform, Oberflächenrauheit, Strömungsgeschwindigkeit etc.) zu unterschiedlich waren.

Die Wahrscheinlichkeit des linearen Modells wird in diesem Verfahren mit dem t-Test ermittelt. Alle im Text als signifikant bezeichneten Modellkoeffizienten sind auf 95 % Signifikanzlevel getestet.

Die Wechselwirkung zwischen Druck und Temperatur bezogen auf das Schichtwachstum sind in diesem empirisch linearen Modell unterhalb von 600 °C vernachlässigbar, d.h. Druck und Temperatur wirken unabhängig voneinander und dürfen unabhängig voneinander diskutiert werden (Abbildung 4-46). Oberhalb von 600 °C existiert für die Stähle *T92* und *VM12 SHC* eine Wechselwirkung von Druck und Temperatur auf das Oxidschichtwachstum, was bereits in Kapitel 4.2.2 qualitativ beschrieben wurde. Die Temperaturkoeffizienten geben tendenziell den Verlauf der Schichtdicken als Funktion der Temperatur wieder, d.h. diese Art des Modells eignet sich zur empirischen Beschreibung von Korrosionsdaten (Abbildung 4-47). Mit steigender Temperatur nehmen die Temperaturkoeffizienten für die Stähle

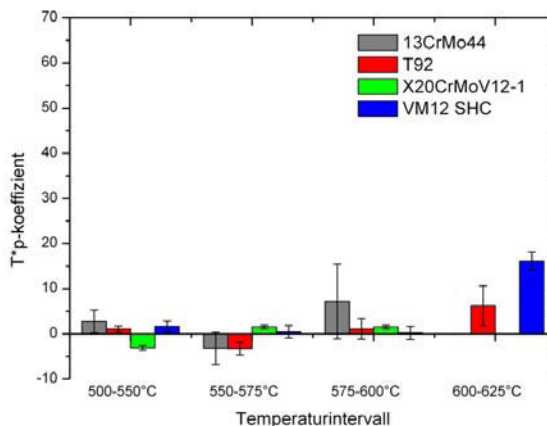


Abbildung 4-46: Temperatur-Druck-Wechselwirkungskoeffizienten ( $a_3$  in Gl. 39) in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> im Intervall von 30 und 80 bar.

13CrMo44, T92 und VM12 SHC in Übereinstimmung mit den in Kapitel 4.2.1 getroffenen Aussagen zu. Der höhere Temperaturkoeffizient für den Stahl 13CrMo44 im Temperaturintervall 500-550 °C im Vergleich zum Temperaturintervall 550-575 °C resultiert aus der Verdopplung des Analyseintervalls infolge der linearen Modellannahme. Er muss für einen Vergleich mit einem 25 °C-Intervall halbiert werden.

Höhere Chromgehalte in der Legierung schwächen den Einfluss der Temperatur auf das Oxidschichtwachstum. Die Wirkung der Temperatur ist für den niedrig legierten Stahl 13CrMo44 am stärksten. Im Temperaturintervall von 575-600 °C bewirkt die Temperatur ein doppelt so großes Schichtwachstum wie im Temperaturintervall von 500-550 °C. Der im Vergleich zu diesen Temperaturintervallen niedrigere Einfluss im Bereich von 550-575 °C resultiert aus der doppelt so großen Intervallwahl. Der 9 % Cr-Stahl T92 hat im Temperaturintervall von 575-600 °C im Vergleich zum Intervall von 500-550 °C ein 1,2-faches Wachstum. Erst bei höheren Temperaturen von über 600 °C zeigt sich ein von der Temperatur deutlich beeinflusstes Wachstum. So wird im Vergleich zum Intervall 575-600 °C im Temperaturintervall von 600-625 °C ein 2,3-faches Wachstum erreicht. Entsprechend dem Verlauf der Schichtdicken zeigen die 12 % Cr-Stähle X20CrMoV12-1 und VM12 SHC die geringste Abhängigkeit des Schichtdickenwachstums von der Temperatur. Unterhalb 600 °C ist der Einfluss der Temperatur gleich bleibend klein. Erst im Temperaturintervall von 600-625 °C steigt die Wirkung der Temperatur für den Stahl VM12 SHC an. Für den Stahl X20CrMoV12-1 ist der Einfluss der Temperatur im gesamten analysierten Bereich gleich bleibend.

Die Koeffizienten in Abbildung 4-48 geben den Einfluss des Druckes im Bereich von 30 und 80 bar auf das Oxidschichtwachstum nach 1000 h Korrosionsdauer in den Temperaturintervallen 500-550 °C, 550-575 °C, 575-600 °C und 600-625 °C für jeden einzelnen Werkstoff wieder. Für die beiden Stähle T92 und X20CrMoV12-1 ist der Druckeinfluss auf das Oxidschichtwachstum in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> vernachlässigbar klein. Ein durch den Druck beeinflusstes Wachstum wird für den gesamten Temperaturbereich für die Stähle 13CrMo44 und VM12 SHC festgestellt. Aufgrund der vergleichbaren Wirkung des Drucks auf den Stahl 13CrMo44 und VM12 SHC (Faktor 20) lässt sich schließen, dass der Einfluss des Druckes unabhängig vom Chromgehalt der Legierungen und der Phasenzusammensetzung in der Oxidschicht ist.

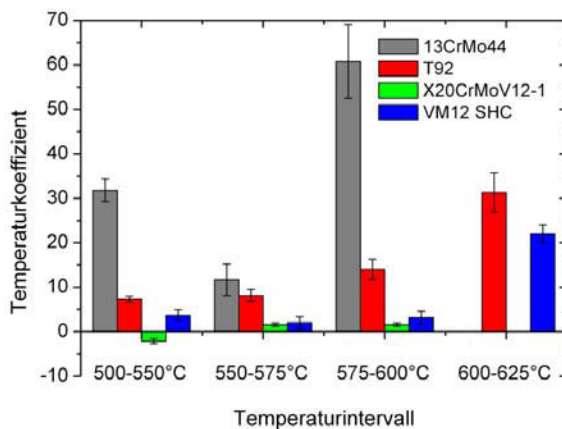


Abbildung 4-47: Temperaturkoeffizienten ( $a_1$  in Gl. 39) für das Oxidschichtwachstum in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> im Intervall von 30 und 80 bar .

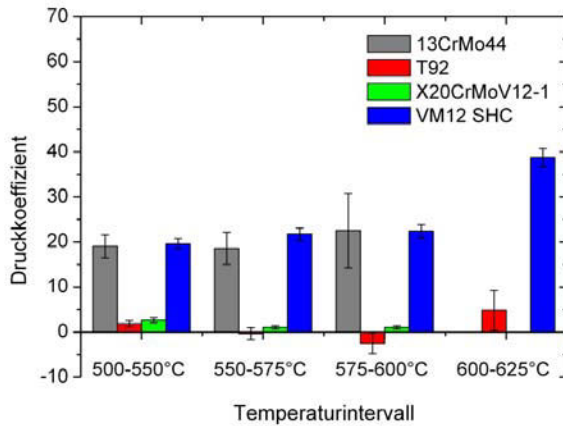


Abbildung 4-48: Druckkoeffizienten ( $a_2$  in Gl. 39) für das Oxidschichtwachstum in  $H_2O-CO_2$  im Intervall von 30 und 80 bar .

### 4.3 Aufkohlung des Grundmaterials

#### 4.3.1 Einfluss von Temperatur, Druck und Zeit

Neben der Bildung von neuen kohlenstoffreichen Phasen wurde die Aufkohlung des Grundmaterials festgestellt. Die Deutung und Interpretation der Abhängigkeiten der Aufkohlungstiefen von Temperatur, Druck und Chromgehalt wird in Kapitel 4.3.2 und 6.2 dargestellt.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen an geätzten Querschliffen der niedrig legierten Stähle 13CrMo44 und T24 belegen (Tafel 4-20), dass es unterhalb der Oxidschicht bei 550 °C und 1 bar Druck zu keiner Aufkohlung des Grundmaterials kommt. Die 9-12 % Cr-Stähle zeigen jedoch eine stark aufgekohlte Zone unterhalb der Oxidschicht nach einer Korrosionsdauer von 1000 h bei 1 bar Druck und 600 °C (Tafel 4-21). Die aufgekohlten Zonen lassen sich stärker ätzen und zeichnen sich dunkel unterhalb der Oxidschicht ab.

Mit Hilfe von Elektronenstrahlmikrosondenanalysen wurden, wie in Kapitel 2.2.4 und 3.4.3 erläutert, die Aufkohlungstiefen für jeden Werkstoff bestimmt. In den Abbildungen 4-50 bis 52 sind die temperaturabhängigen Entwicklungen der Aufkohlungstiefen nach 1000 h Korrosionszeit bei 1 bar, 30 und 80 bar Druck des fließenden  $H_2O-CO_2$  dargestellt. Für die Beschreibung ist es sinnvoll, analog zur Einteilung in Kapitel 2.2.2, die Stähle gemäß ihrem Chromgehalt in niedrig legierte Stähle mit weniger als 2,4 % Chrom und in 9-12 % Chrom-Stähle einzuteilen.

Bei 1 bar Druck beträgt die Aufkohlungstiefe für den niedrig legierten Stahl 13CrMo44 bei einer Korrosionstemperatur von 600 °C und 1000 h Auslagerungszeit 60 µm. Eine Vergrößerung der Aufkohlungstiefen wird für die Stähle T92 und X20CrMoV12-1 mit wachsender Korrosionstemperatur dokumentiert (Abbildung 4-49). Im Vergleich zum Stahl T92 mit einem starken temperaturabhängigen Anstieg der Aufkohlungstiefe, sind die Aufkohlungstiefen im Stahl X20CrMoV12-1 bei 1 bar Druck einer geringeren Temperaturabhängigkeit unterworfen. Der niedrig legierte Stahl T24 und der 12 % Chrom-Stahl VM12 SHC zeigen eine Zunahme der Aufkohlungstiefen von 550 °C auf 600 °C. Eine weitere Erhöhung der Korrosionstemperatur auf 650 °C führt zu keiner weiteren Zunahme

der Aufkohlungstiefen bei 1 bar Druck bzw. die Abweichungen liegen innerhalb des Messfehlers.

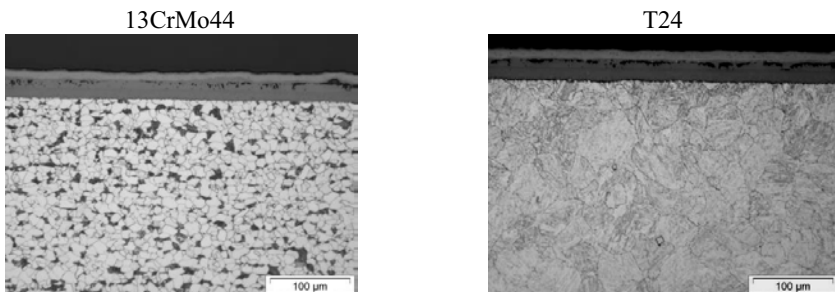
Eine Erhöhung des Drucks des korrosiven Mediums  $H_2O-CO_2$  auf 30 und 80 bar bewirkt eine tiefere Aufkohlung der Stähle *13CrMo44*, *T92* und *VM12 SHC* mit Ausnahme von 625 °C (Abbildungen 4-51 und 4-52). Im Gegensatz zu den drucklosen Versuchen kohlt der Stahl *13CrMo44* unter Druck bei niedrigen Temperaturen auf. Mit einer Erhöhung der Korrosionstemperatur im Temperaturintervall von 550 bis 600 °C ist eine Abnahme der Aufkohlungstiefe für den niedrig legierten Stahl *13CrMo44* gegeben. Parallel hierzu wird die Bildung von Duplexschichten aus Eisenoxiden und Zementit beobachtet (siehe Kapitel 4.1).

Die Stähle *T92* und *X20CrMoV12-1* zeigen in Übereinstimmung mit den Analysen bei 1 bar Druck zunehmende Aufkohlungstiefen mit steigender Temperatur, wobei die Aufkohlungstiefen im Stahl *T92* stark und im Stahl *X20CrMoV12-1* schwach temperaturabhängig sind. Im Vergleich zu den Versuchen unter 1 bar Druck hat sich die Aufkohlungstiefe bei 80 bar Druck im Stahl *T92* verdoppelt und im Stahl *X20CrMoV12-1* halbiert. Für den letzteren Stahl erfolgt eine verstärkte Aufkohlung unter 1 bar Druck. Der Stahl *VM12 SHC* zeigt bei 30 bar Druck des korrosiven Mediums generell geringe Aufkohlungstiefen von maximal 50 µm (Abbildung 4-50). Unter einem erhöhten Druck von 80 bar wird das Grundmaterial jedoch massiv aufgekohlt. Im Vergleich zu 1 bar Druck ist die Aufkohlung bei 600 °C und 80 bar doppelt so tief (Abbildung 4-51). Bei höheren Korrosionstemperaturen von 625 °C wird eine Abnahme der Aufkohlungstiefe beobachtet, die mit der Ausbildung von effektiven  $FeCr_2O_4$ -Schichten in der inneren Korrosionszone verbunden ist.

Der Chromgehalt in den Legierungen beeinflusst die Aufkohlung des Grundmaterials. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.2.4 steigt die Aufkohlung mit wachsendem Chromgehalt der Legierungen an, wobei bei 11 % Chrom ein Maximum der Aufkohlungstiefen erwartet wird. Sobald sich eine effektive chromreiche Schicht in der inneren Korrosionszone bildet, sinkt die Aufkohlungstiefe ab. Dementsprechend nimmt die Aufkohlungstiefe für eine Temperatur von 600 °C bei 1 bar Druck mit steigendem Chromgehalt nach 1000 h Korrosionszeit in fließendem  $H_2O-CO_2$  tendenziell zu (Abbildung 4-49). Eine Ausnahme bildet der Stahl *VM12 SHC*, der eine mit dem Stahl *T92* vergleichbare Aufkohlungstiefe ausprägt.

In Abbildung 4-52 ist der zeitliche Verlauf der Aufkohlungstiefen nach 250 h und 1000 h Korrosionsdauer bei einer Temperatur von 600 °C exemplarisch für Versuche unter 1 bar Druck dargestellt. Die Aufkohlung nimmt mit fortschreitender Korrosionszeit erwartungsgemäß zu, wobei die chrombeeinflusste Anordnung der Aufkohlungstiefen unverändert bleibt.

**Tafel 4-20** Zeilenförmiges Walzgefüge im Stahl *13CrMo44* und bainitisches Gefüge im Stahl *T24* nach einer Korrosion bei 1 bar Druck und 550 °C.



Tafel 4-21: Korrosion und Aufkohlung der 9-12 % Chrom-Stähle nach 1000 h Korrosionszeit bei 1 bar Druck und 600 °C.

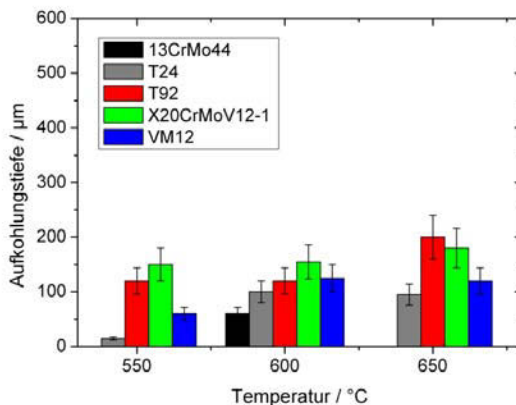
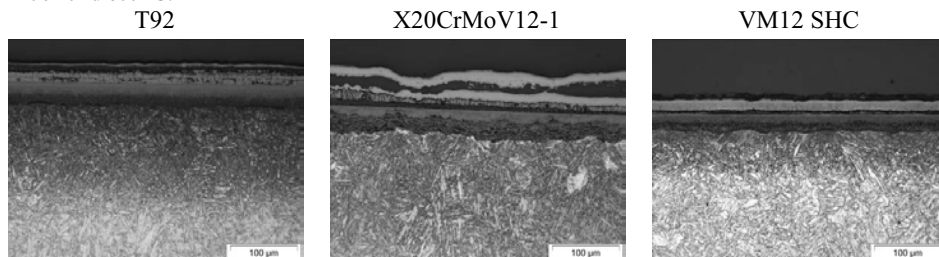


Abbildung 4-49: Aufkohlungstiefen nach 1000 h Korrosionsdauer in fließendem H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> und 1 bar Druck.

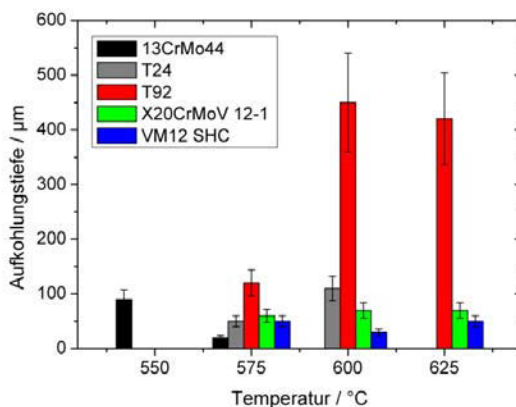


Abbildung 4-50: Aufkohlungstiefen nach 1000 h Korrosionsdauer in fließendem H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 30 bar.

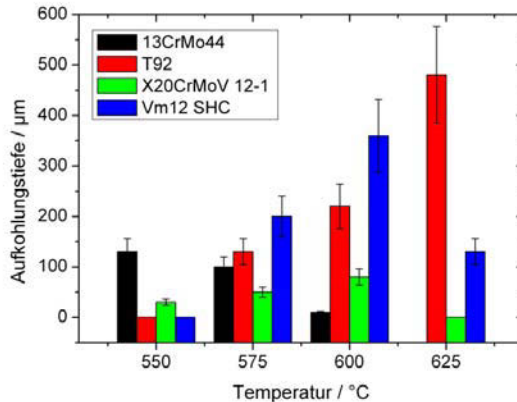


Abbildung 4-51: Aufkohlungstiefen nach 1000 h Korrosionsdauer in fließendem H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 80 bar.

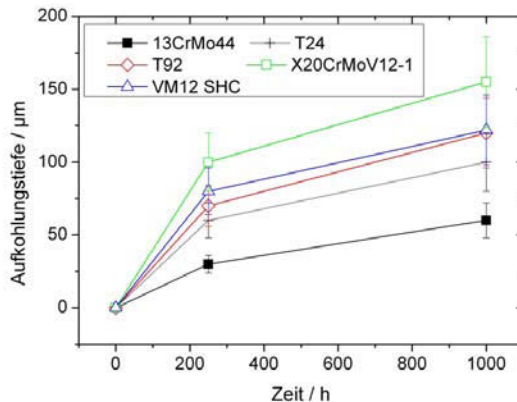


Abbildung 4-52: Zeitliche Entwicklung der Aufkohlungstiefen in fließendem H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bei 600 °C und 1 bar Druck.

### 4.3.2 Wirkung von Temperatur und Druck auf die Aufkohlung des Grundmaterials

In den Abbildungen 4-54 und 4-55 sind die Temperatur- und Druckkoeffizienten dargestellt, die sich nach Auswertung (DoE-Verfahren) der Aufkohlungstiefen nach 1000 h Korrosionsdauer auf der Innenseite der Rohre in den Temperaturintervallen 550-575 °C, 575-600 °C und 600-625 °C im Druckintervall von 30 und 80 bar für jeden einzelnen Werkstoff bestimmt wurden.

Für den niedrig legierten Stahl *13CrMo44* wurde ein negativer Temperaturkoeffizient der Aufkohlung erhalten, was auf eine Entkohlung des Grundmaterials und den Einbau von Kohlenstoff in die kohlenstoffhaltigen Duplexschichten hinweist (Kapitel 4.1). Eine

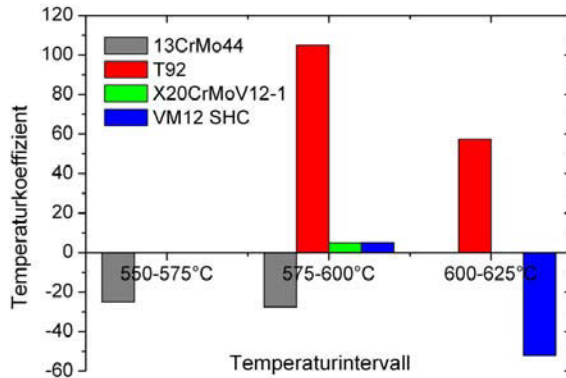


Abbildung 4-53: Temperaturkoeffizienten ( $a_1$  in Gl. 39) für die Aufkohlungstiefen in  $H_2O-CO_2$  im Intervall von 30 und 80 bar.

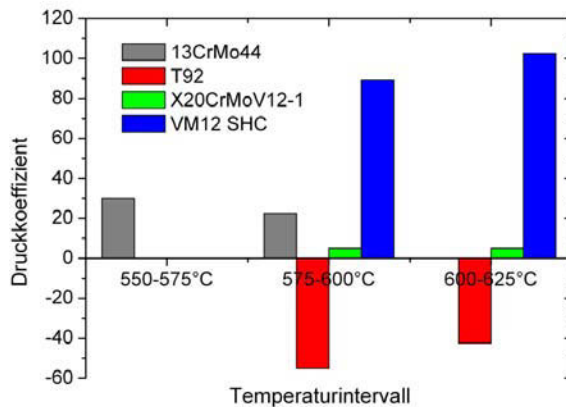


Abbildung 4-54: Druckkoeffizienten ( $a_2$  in Gl. 39) für die Aufkohlungstiefen in  $H_2O-CO_2$  im Intervall von 30 und 80 bar.

Erhöhung der Temperatur wirkt in Übereinstimmung mit dem Oxidschichtwachstum auf den 9 %-Cr-Stahl T92 begünstigend für die Aufkohlung. Die Aufkohlung des Stahles VM12 SHC mit 12 % Chrom ist solange temperaturabhängig bis sich eine schützende chromreiche Schicht gebildet hat (Kapitel 2.2.4).

In Deckung mit den Druckkoeffizienten des Oxidschichtdickenwachstums (Abbildung 4-48) zeigen auch die Druckkoeffizienten für die Aufkohlung für den niedrig legierten Stahl 13CrMo44 und den 12 % Cr-Stahl VM12 SHC einen positiven Einfluss. Mit steigendem Druck vergrößert sich demnach die Aufkohlungstiefe. Der Druckeinfluss für den Stahl T92 ist negativ. Sowohl der Druck- als auch der Temperatureinfluss auf den Stahl X20CrMoV12-1 ist vernachlässigbar. Entsprechend dem Oxidschichtwachstum kann auch die Reduzierung der Aufkohlung auf die Bildung von chromreichen Schichten zurückgeführt werden (siehe Kapitel 2.2.4).

## 4.4 Abdampfen von Legierungselementen

Bei der Korrosion von chromhaltigen Legierungen wird gemäß der Zusammenfassung in Kapitel 2.2.3 das Verdampfen von chromhaltigen Verbindungen über Chromoxid für das Versagen bzw. die Existenz von eisenhaltigen Oxidschichten verantwortlich gemacht. Aus diesem Grund wurde der kondensierte Dampf aus der Versuchsanlage in Zeitraum von 5 h bis 240 h nach dem Versuchsstart entnommen und auf abdampfende Spezies untersucht. Nach 240 h wurden keine weiteren Proben entnommen, da die Abdampfpraten vernachlässigbar klein sind.

Da während der Korrosionsversuche alle in dieser Arbeit untersuchten Stähle parallel zueinander korrodiert wurden, geben die Daten das Abdampfverhalten aller Stähle integral wieder. In den Abbildungen 4-56 und 4-57 sind die Analysen im Verhältnis zu den Gehalten des zugeführten Wassers aufgetragen. Die in Relation gebrachten Einheiten waren  $\mu\text{g/l}$ . In den Versuchen unter 1 bar dampften zu Beginn der Korrosion Gasspezies mit Eisen, Nickel und Mangan ab. Die Abdampfrate von Chrom ist vernachlässigbar klein (Vgl. Abbildung 4-55). Für die Versuche unter 1 bar Druck werden nach einer Korrosionszeit von 100 h konstante Abdampfpraten gemessen. Ein erhöhter Gasdruck  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  von 80 bar bewirkt das Abdampfen von Gasspezies mit Eisen, Mangan, Nickel, Chrom und Molybdän mit mehr als  $10 \mu\text{g/l}$  (Abbildung 4-56). Eine konstante Abdampfprate wird nach 120 h erreicht. Bezogen auf die korrodierte Gesamtprobenoberfläche ist die Abdampfprate vernachlässigbar.

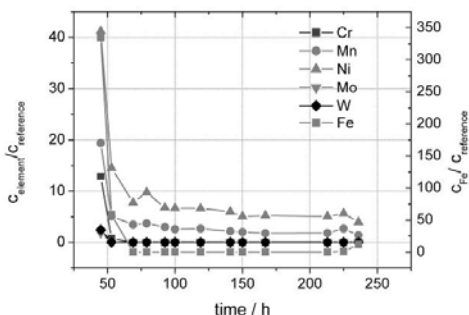


Abbildung 4-55: Abdampfdaten während der Korrosion in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  bei 1 bar Druck.

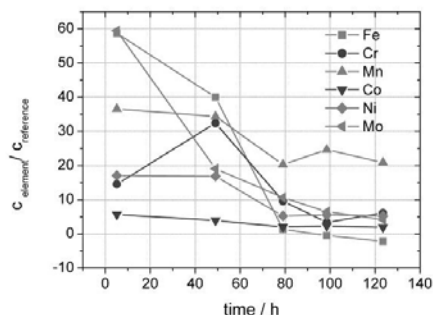


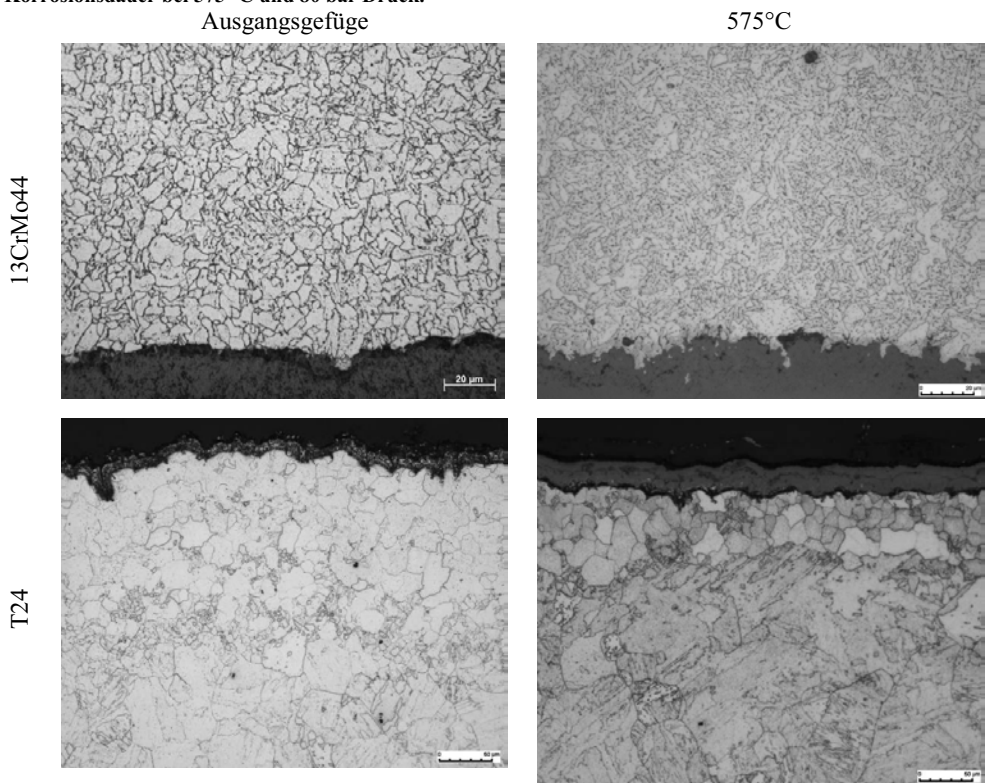
Abbildung 4-56: Abdampfdaten während der Korrosion in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  bei 80 bar Druck.



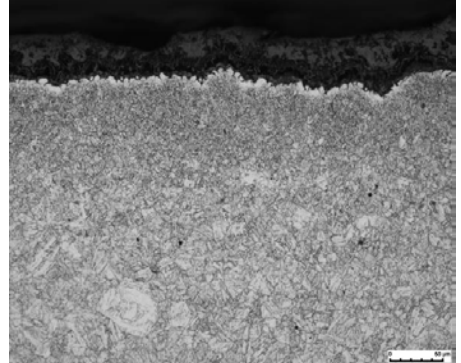
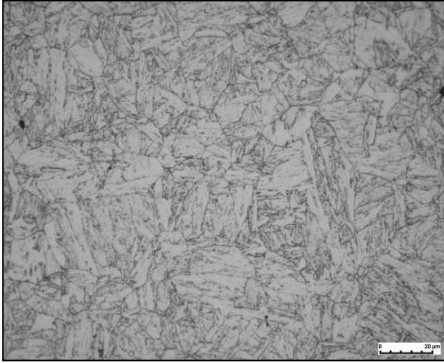
## 4.5 Gefügeveränderungen des Grundmaterials

Da der Korrosionsprozess und der Aufkohlungsprozess unter anderem durch das Gefüge der Legierungen beeinflusst werden, wurde insbesondere an der Grenzfläche Oxid-Metall das Gefüge vor und nach den Korrosionsprozessen analysiert. Für den niedrig legierten Stahl 13CrMo44 ist ein ferritisches Gefüge typisch. Das Ausgangsgefüge für den Stahl T24 weist im Kern ein bainitisches Gefüge auf und am Rand ein ferritisches Gefüge. Es ist zu vermuten, dass sich durch eine Randentkohlung das bainitische Gefüge in ein ferritisches Gefüge ändert. Nach 250 h Korrosionszeit ist das bainitische Grundgefüge mit der ferritischen Randzone noch gut zu erkennen (Tafel 4-22). Der Stahl VM12 SHC weist ebenfalls nach 1000 h Korrosionsdauer ein bainitisches Gefüge auf, in welchem sich Ferrit und Fe<sub>3</sub>C in geringem Maß ausgeschieden haben. Sowohl für den Stahl T92 und X20CrMoV12-1 zeigt sich nach 1000 h Korrosionsdauer angelassener Martensit, in dem sich Ferrit und Fe<sub>3</sub>C gebildet haben. An der Grenzfläche zum Oxid entsteht bei allen 9-12 % Chrom-Stählen eine chromarme ferritische Zone, die durch die Diffusion von Chrom in das Oxid entstanden ist. Die Stähle 13CrMo44 und X20CrMoV12-1 zeigen am Innenrand eine Verformungszone, die durch den Herstellungsprozess (Langlochbohren) entstanden ist.

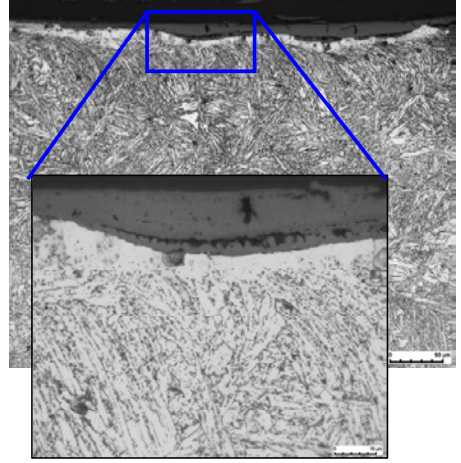
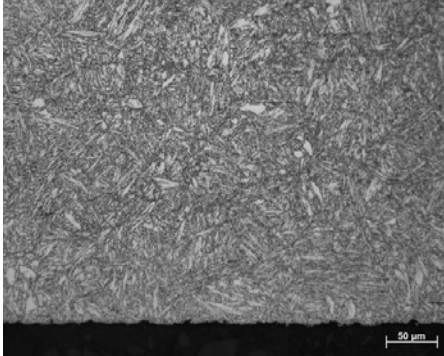
Tafel 4-22 Gefüge der Stähle 13CrMo 44, T24 und T 92 im Ausgangszustand und nach 1000 h Korrosionsdauer bei 575 °C und 80 bar Druck.



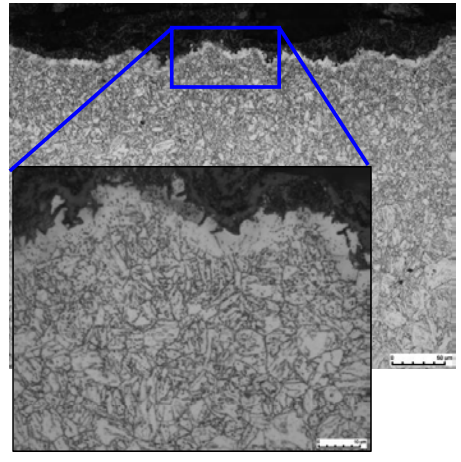
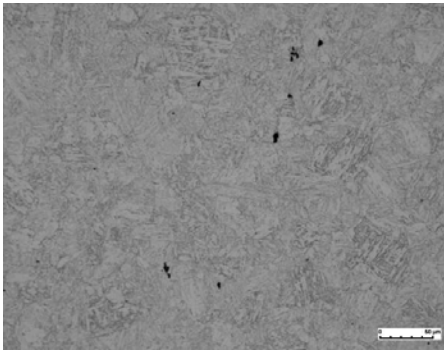
T92



X20CrMoV12-1



VM 12 SHC



## 4.6 Korrosion unter dualen Bedingungen

Auf den Außenseiten sind die Rohre Laborluft unter 1 bar Druck und Versuchstemperatur ausgesetzt. Ziel dieser Anordnung und der dualen Korrosion an Luft und Gas war ursprünglich, die an Luft auf der Außenseite gewachsenen Oxide und auf der Innenseite unter  $H_2O-CO_2$  entstandenen Oxide hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung und Oxidschichtdicke direkt an einem Querschliff vergleichen zu können und ins Verhältnis zu bereits publizierten Oxidationsraten zu setzen.

Die Untersuchungen der auf der Außenseite unter Umgebungsluft gewachsenen Oxidschichten ergaben, dass die Temperatur, das korrosive Medium und der Druck auf der Innenseite sowie die Wandstärke einen Einfluss auf das Wachstum der Oxidschichten auf der Luft zugewandten Seite ausüben. Am Beispiel des 12 % Chrom-Stahles ist diese Korrosionsverhalten an Luft in Abbildung 4-58 verdeutlicht. Auf der Außenseite ist unter Luftatmosphäre ein verstärktes Oxidwachstum zu beobachten, was für diesen hochlegierten Stahl untypisch ist. Im Vergleich ist die dünne Korrosionsschicht zu sehen, die in synthetischer Luft ohne Einfluss eines zweiten Mediums bei gleicher Temperatur wächst.

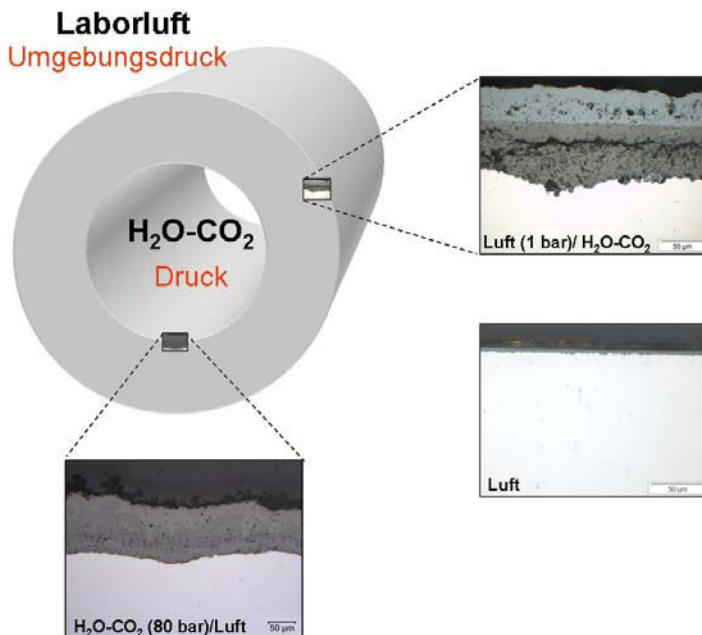


Abbildung 4-57: Versuchsanordnung und Schichtanordnung für die Korrosion unter Dualatmosphären bei 600 °C für den Stahl VM12 SHC.

### 4.6.1 Aufbau der Oxidschichten

In Tafel 4-23 sind die nach 1000 h Korrosionszeit unter Single- und Dual-Bedingungen bei einer Temperatur von 600 °C gewachsenen Oxidschichten vergleichend dargestellt. Der Aufbau dieser Oxidschichten ist schematisch in Abbildung 4-59 zusammengefasst. Die Stähle 13CrMo44 und T24 gehören zu den warmfesten Stählen, welche an Luft zweischichtige Oxide ausbilden, die aus einer dünnen Hämatitschicht ( $Fe_2O_3$ ) und einer innen liegenden, dickeren eisenreichen Magnetitschicht ( $Fe_3O_4$ ) bestehen. Oberhalb von

575 °C bildet sich Wüstit als dritte Schicht direkt zwischen Magnetit und dem Grundwerkstoff und dominiert die Wachstumskinetik der Oxidschicht. Mit der Wüstitbildung ist ein starker Anstieg der Wachstumskonstanten verbunden (Kapitel 2.2.1). Für die niedrig legierten Stähle und für die 9-12 % Cr-Stähle wird keine Veränderung der Phasensequenz unter dualen Bedingungen beobachtet. Im Folgenden wird die Auslagerung unter einem Gas als single Korrosion bezeichnet. Unter single und dualen Korrosionsbedingungen wird ein dreischichtiges Oxid aus Hämatit, Magnetit und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  beobachtet. Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen in Tafel 4-23 wird deutlich, dass sich mit steigendem Druck im Innenrohr auf der Außenseite *interne Korrosionszonen* bilden, die  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und nicht korrodiertes Grundmaterial enthalten. Solche *internen Korrosionszonen* sind für die an Luft (single) entstandenen Oxidschichten nicht nachweisbar. Unabhängig von der Wandstärke der Stähle (Tabelle 3-1) ist die Korrosionsschicht auf der Luft zugewandten Seite und der Innenseite der Rohre im Aufbau und Phasensequenz ähnlich. Einziger Unterschied ist die Bildung von Hämatit aufgrund der hohen Sauerstoff fugazität auf der Luft zugewandten Seite. Der Stahl T92 zeigt an Luft starkes Buckling, was das Abheben von Hämatit aufgrund von Volumenvergrößerung und Wachstumsprozessen innerhalb der Schicht beinhaltet.

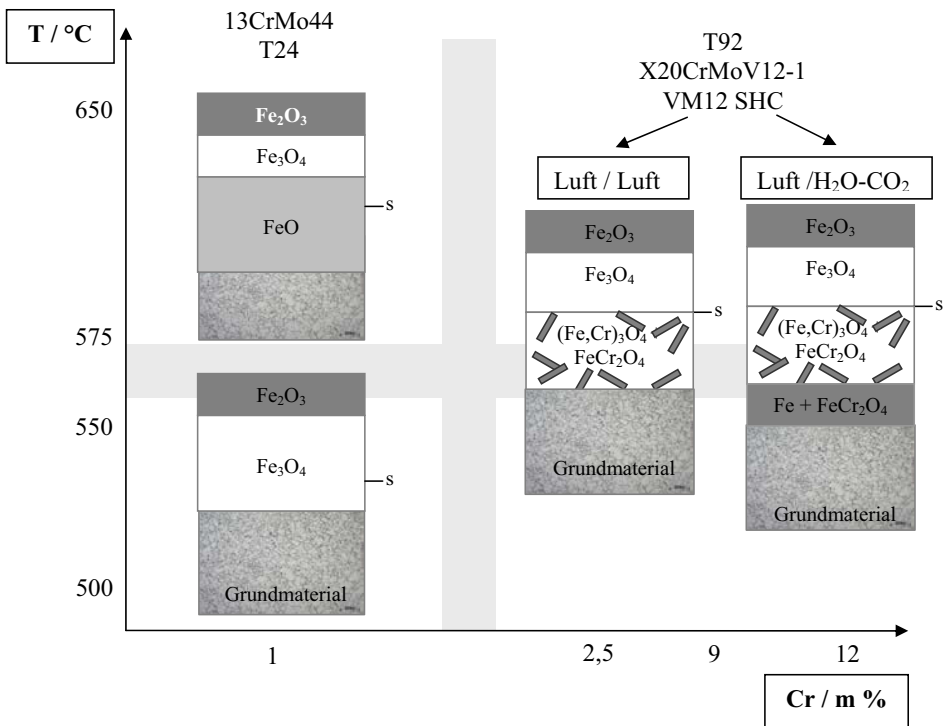
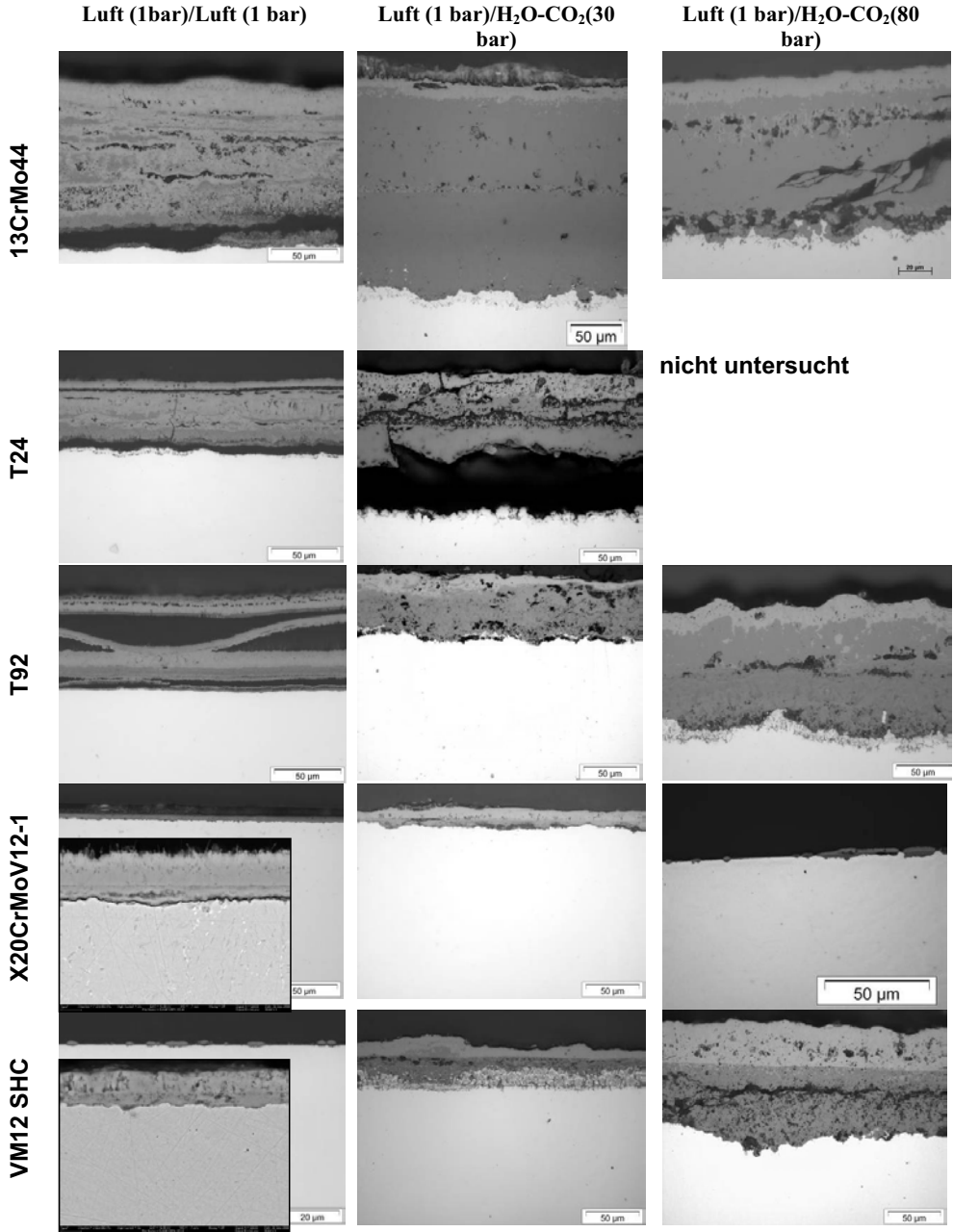


Abbildung 4-58 Schematischer Oxidschichtaufbau für verschiedene Stähle auf der Luftseite unter Einfach (Luft/Luft) und Dualbedingungen (Luft/H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>)

Tafel 4-23: An Luft gewachsene Oxidschichten auf den Stählen *13CrMo44*, *T24*, *T92*, *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* nach 1000 h bei 600 °C für Einfach- und Dualbedingungen. Unter Dualbedingungen lag unterschiedlicher Druck (30 und 80 bar) auf der Rohrinneite vor.



## 4.6.2 Beeinflussung des Oxidschichtwachstums

Im Folgenden werden der Einfluss von Temperatur, Druck, Wandstärke auf die Korrosion auf der Luftseite sowie deren Beziehungen untereinander dargelegt.

### 4.6.2.1 Einfluss der Temperatur

Die den Abbildungen 4-60 und 4-61 zeigen die auf der Luftseite unter der dualen Bedingungen Luft/ H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> gewachsenen Oxidschichtdicken als Funktion der reziproken Temperatur nach 1000 h Korrosionszeit. Im unteren Teil der Abbildung 4-60 sind die Schichtdicken ohne dualen Einfluss hervorgehoben.

Die Dicke der Oxidschichten auf der Außenseite des Rohres *13CrMo44* waren für einen Innendruck von 80 bar stark abgeplatzt und konnten nicht vermessen werden. In der Auswertung sind für den Stahl *X20CrMoV12-1* Daten eingeschlossen, die nach 4000 h beobachtet wurden.

Die Oxidschichten auf der Außenseite nehmen für alle untersuchten Stähle nach 1000 h Korrosionszeit an Luft (dual) über dem gesamten Temperaturbereich zu. Für den niedrig legierten Stahl werden in Abhängigkeit von Versuchstemperatur und Innendruck die stärksten Oxidschichten festgestellt.

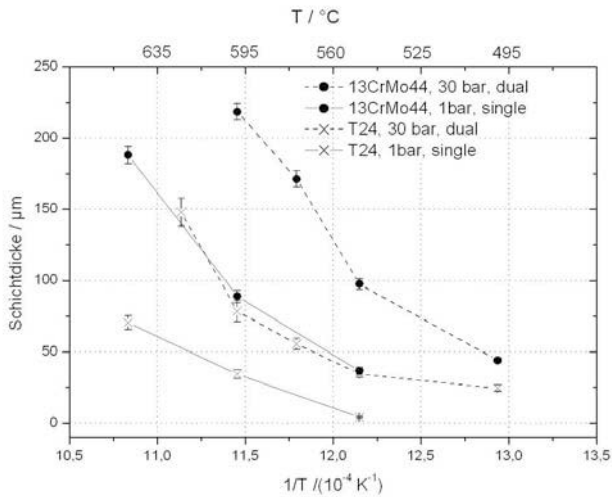


Abbildung 4-59: Wachstum der Oxidschichten unter Einfach- und Dualatmosphären auf den Stählen *13CrMo44* und *T24* nach 1000 h Korrosionszeit.

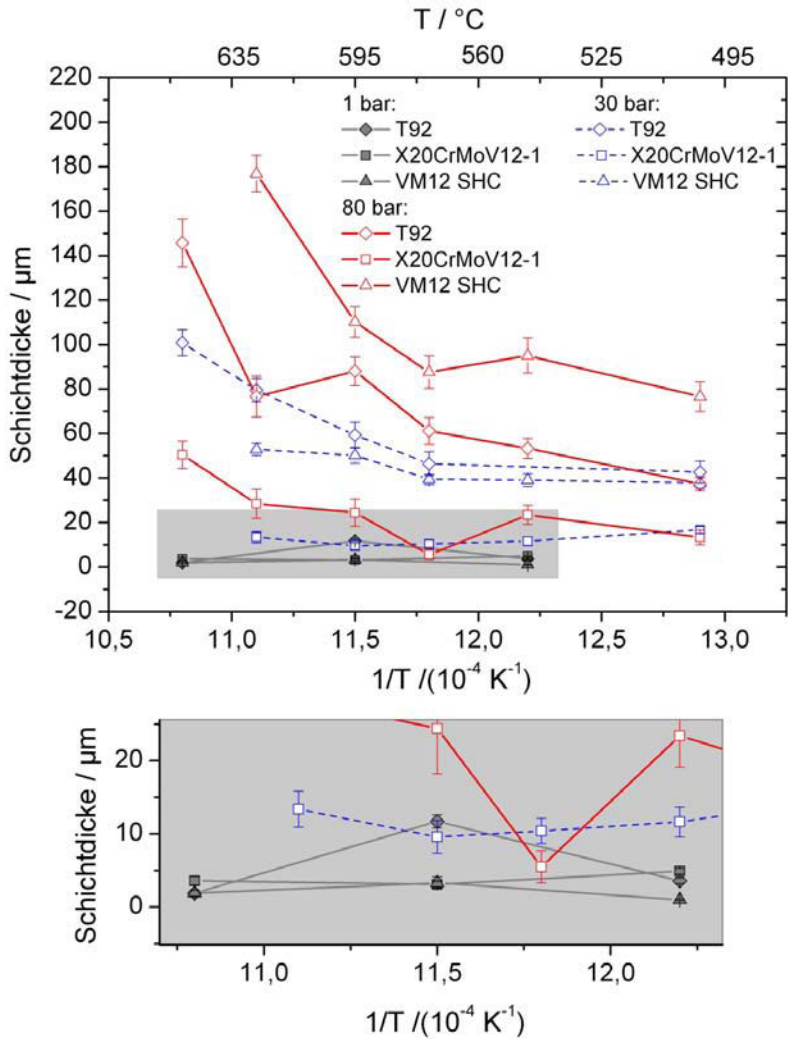


Abbildung 4-60: Wachstum der Oxidschichten unter Einfach- und Dualatmosphären auf den Stählen T92, VM12 SHC und X20CrMoV12-1 nach 1000 h Korrosionszeit. Der grau unterlegte Bereich kennzeichnet die Korrosion ohne dualen Einfluss (single).

#### 4.6.2.2 Einfluss des Drucks und der Wandstärke

Der Druck der H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf der Innenseite beeinflusst das Oxidwachstum auf der Luftseite. In den Abbildungen 4-62 bis 4-64 ist die Entwicklung der Oxidschichtdicke als Funktion des Innendrucks für die 9-12 % Chrom-Stähle aufgetragen. Mit wachsendem Druck auf der Innenseite lässt sich eine direkt dem Druck proportionale Vergrößerung der Schichten auf der Luft zugewandten Seite erkennen:

$$d_A \sim p_{\text{innen}}$$

Die Ergebnisse unter 1 bar Druck sind in dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Reaktor entstanden (single). Messpunkte für höhere Drücke stammen aus Korrosionsuntersuchungen in dualen Atmosphären. Die stärksten Oxidschichten wurden für den Stahl *VM12 SHC* festgestellt. Die gemessenen Schichtdicken auf dem Stahl *T92* weichen nur leicht von denen auf Stahl *VM12 SHC* ab. Die dünnsten Oxidschichten bilden sich auf dem Stahl *X20CrMoV12-1* aus. Dies steht in Relation zu den unterschiedlichen Wandstärken der Proben. In den Abbildungen 4-65 und 4-66 sind die Oxidschichtdicken als Funktion der Wanddicke für die 9-12 % Cr-Stähle *T92*, *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* aufgetragen. Tendenziell nimmt das Oxidschichtwachstum auf der Außenseite mit wachsenden Wandstärken *a* ab:

$$d_A \sim \frac{1}{a}$$

Diese Abhängigkeiten entsprechen dem in Kapitel 2.5 beschriebenen Transport durch eine dichte Membran.

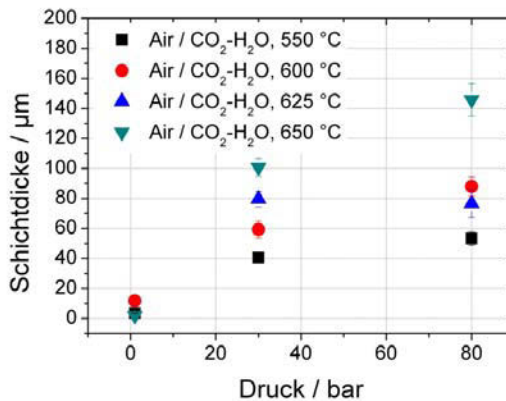


Abbildung 4-61: druckabhängiges Schichtwachstum auf der Außenseite für den Stahl *T92* nach 1000 h Korrosionsdauer unter dualen Einfluss.



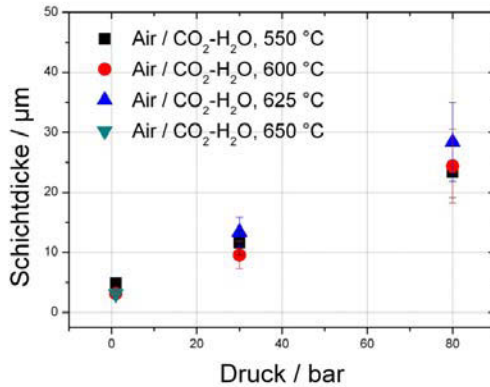


Abbildung 4-62. druckabhängiges Schichtwachstum auf der Außenseite für den Stahl *X20CrMoV12-1* nach 1000 h Korrosionsdauer unter dualem Einfluss.

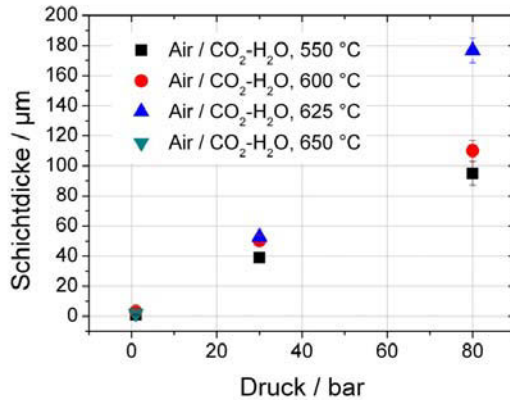


Abbildung 4-63: druckabhängiges Schichtwachstum auf der Außenseite für den Stahl *VM12 SHC* nach 1000 h Korrosionsdauer unter dualem Einfluss.

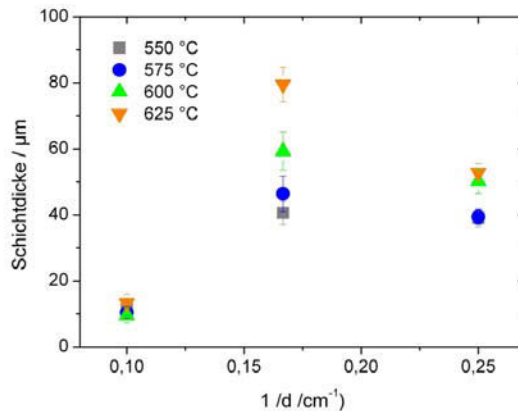


Abbildung 4-64: Schichtdicke in Abhängigkeit der Wanddicke bei 30 bar Druck nach 1000 h Korrosionsdauer.

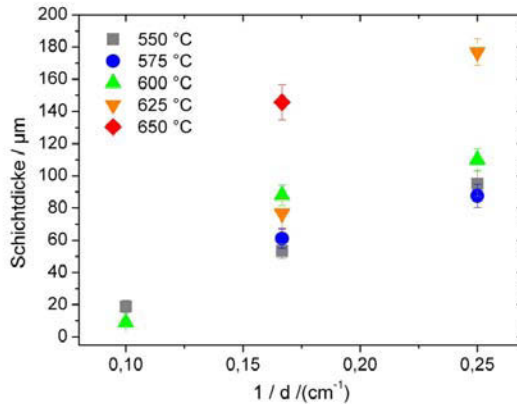


Abbildung 4-65: Schichtdicke in Abhängigkeit der Wanddicke bei 80 bar Druck nach 1000 h Korrosionsdauer.

#### 4.6.3 Wirkung von Druck und Temperatur während der Korrosion unter dualen Atmosphärenbedingungen auf der Luftseite

In den Abbildungen 4-67 bis 4-69 sind die Temperatur-, Druck- und Wechselwirkungskoeffizienten aus der DoE-Analyse dargestellt (Kapitel 3.4.3). Zugrunde gelegt ist die Auswertung der Schichtdicken nach 1000 h Korrosionsdauer auf der Außenseite der Rohre in den Temperaturintervallen 500-550 °C, 550-575 °C, 575-600 °C und 600-625 °C im Druckintervall von 30 und 80 bar für die Stähle *T92* und *VM12 SHC*. Die Oxidschichten auf den Stählen *13CrMo44*, *T24* und *X20CrMoV12-1* konnten aufgrund von Abplatzungen nicht ausgewertet werden. Die Daten für den Stahl *T92* im Intervall von 600-625 °C sind ebenfalls durch Abplatzungen zu niedrigen Werten hin verschoben.

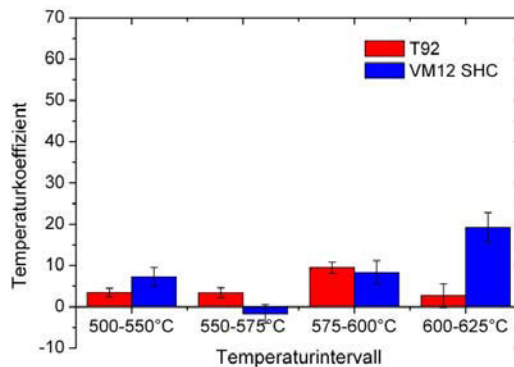
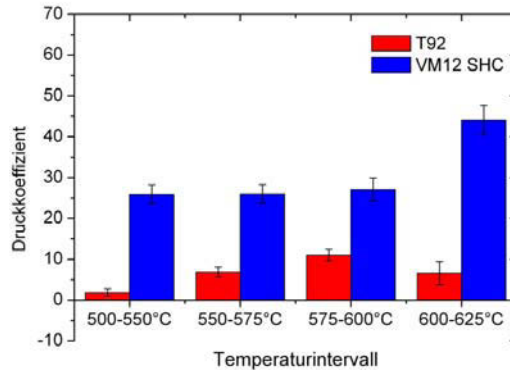
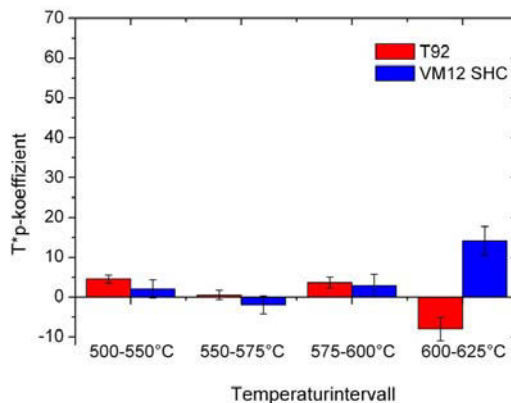


Abbildung 4-66: Temperaturkoeffizienten ( $a_1$  in Gl. 39) für das Oxidschichtwachstum auf der Luft zugewandten Seite im Intervall von 30 und 80 bar auf der Innenseite.



**Abbildung 4-67: Druckkoeffizienten ( $a_2$  in Gl. 39) für das Oxidschichtwachstum auf der Luft zugewandten Seite im Intervall von 30 und 80 bar auf der Innenseite.**

Werden die Oxidschichtdicken auf der Außenseite mit Hilfe des DoE-Verfahrens ausgewertet, ergeben sich ähnliche Aussagen wie für die Korrosion auf der Innenseite. Das Oxidschichtwachstum steigt erwartungsgemäß mit der Temperatur an. Der Wechselwirkungsparameter von Temperatur und Druck bezogen auf das Oxidschichtwachstum ist nur oberhalb von 600 °C signifikant. Die Oxidschichten auf der Außenseite weisen ein durch den Innendruck verursachtes druckabhängiges Wachstum auf. In Übereinstimmung mit den Druckkoeffizienten auf der Innenseite der Röhre *VM12 SHC*, bleibt der Druckkoeffizient mit steigender Temperatur bis zum Temperaturintervall von 600-625 °C gleich. Oberhalb von 600 °C wird ein durch Temperatur und Druck stark beschleunigtes Wachstum nachgewiesen. Der Druckkoeffizient für die Luftoxidation unter dualen Atmosphärenbedingungen ist für den Stahl T92 größer als für die Korrosion unter  $H_2O-CO_2$ . Während das Oxidschichtwachstum auf der Innenseite unter  $H_2O-CO_2$ -Einfluss hauptsächlich temperaturabhängig ist, wachsen die Oxidschichten auf der Luft zugewandten Seite in Abhängigkeit vom Innendruck der Röhre. Für den Stahl VM12 verlaufen die Druckkoeffizienten auf der Innen- und Außenseite parallel zueinander.



**Abbildung 4-68: Temperatur-Druck-Wechselwirkungskoeffizienten ( $a_3$  in Gl. 39) für das Oxidschichtwachstum auf der Luft zugewandten Seite im Intervall von 30 und 80 bar auf der Innenseite.**

#### 4.6.4 Phasenanteile in den Oxidschichten

Da die Korrosion auf der Luft zugewandten Seite abhängig ist von der Korrosion auf der Innenseite der Rohre (Dualeffekt), wurden die Phasenanteile in den Oxidschichten auf der Luftseite vermessen und mit denen auf der Innenseite verglichen.

Die quantitativen Phasenanalysen am Beispiel der Stähle *T92* und *VM12 SHC* zeigen, dass der Anteil  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4/\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ähnlich dem Verlauf auf der Innenseite der korrodierten Rohre mit steigender Temperatur wächst (Abbildungen 4-6, 4-71, 4-72). Eine Ausnahme stellt der Stahl *T92* bei einer Temperatur von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  dar. Der Anteil  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4/\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ist stark zu Gunsten des Hämatitanteils im Oxid reduziert. Die internen Korrosionszonen, in denen neben chromreichem Fe-Cr-Spinell noch nicht oxidiertes Grundmaterial vorliegt, werden mit zunehmender Temperatur tendenziell kleiner. Der Verlauf stimmt mit dem Verlauf auf der Innenseite überein (Abbildung 4-6). Die Hämatitanteile in der Oxidschicht sind im Bereich von 0,2. Die Auftragung des Hämatitanteils in den Oxidschichten in Abbildung 4-69 zeigt, dass sich der Hämatitanteil mit steigender Temperatur vor allem für die 12 % Chrom-Stähle vergrößert, was auf die Bildung von schützenden Schichten in der inneren Korrosionszone hinweist. Mit steigender Temperatur abnehmende Hämatitanteile in den Oxidschichten werden sowohl für die niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* als auch für den 9 % Chrom-Stahl *T92* beobachtet.

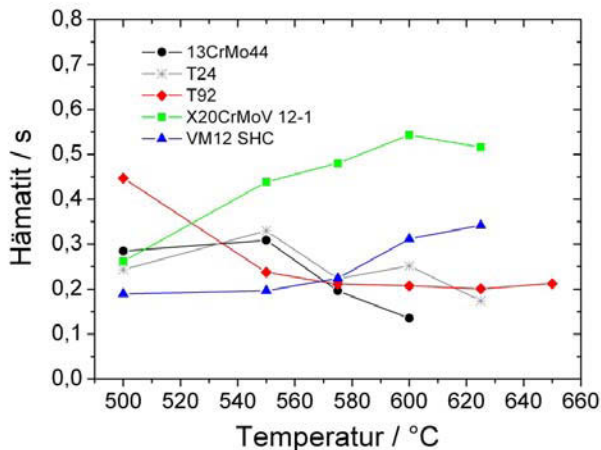


Abbildung 4-69: Hämatitanteil in der Oxidschichten bei 30 bar Druck nach 1000 h Korrosionsdauer.

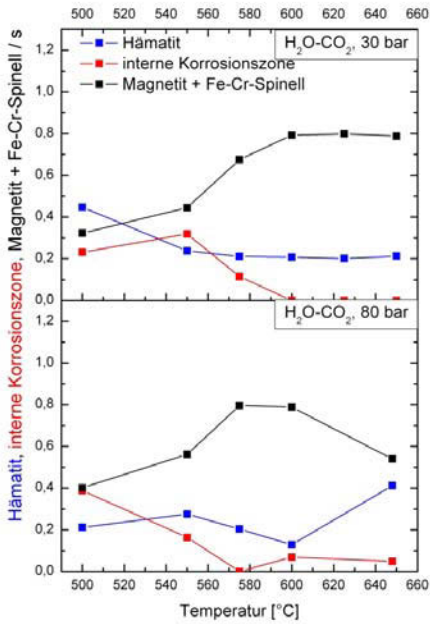


Abbildung 4-70: Verhältnis der Einzelschichten zur Gesamtschicht auf der Luftseite bei verschiedenen Drücken der H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Atmosphäre als Funktion der Temperatur für den Stahl T 92.

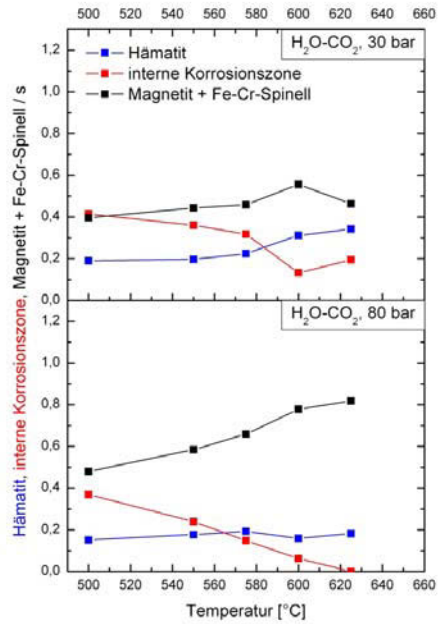


Abbildung 4-71: Verhältnis der Einzelschichten / Gesamtschicht der Oxidschichten auf der Luftseite bei verschiedenen Drücken der H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Atmosphäre als Funktion der Temperatur für den Stahl VM12 SHC.

## 5 Zusammenfassung der Ergebnisse

### 5.1 Vergleich der Korrosionsraten

Für die Auswertung des zeitlichen Oxidschichtwachstums in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  („Innenseite“) wurde ein parabolisches Gesetz herangezogen. Die Oxidschichtdicken auf den niedrig legierten Stählen sind größer als  $100\ \mu\text{m}$  und sollten gemäß der Analyse von Petit et al. daher parabolisch wachsen [PET-64] (Kapitel 2.1.1). Für die in dieser Arbeit gemessenen Schichtdicken wurde ein parabolisches Wachstum geprüft. Mit 30 prozentiger Wahrscheinlichkeit nach F-Test (DoE-Auswertung) existiert für die in dieser Arbeit untersuchten Oxidschichten ein besseres Fitmodell. Von den wissenschaftlich sinnvollen Modellen mit linearem Wachstum, parabolischem und kubischem Wachstum, ist das parabolische Zeitgesetz das Modell, welches am Nächsten mit den Datenpunkten übereinstimmt.

Um einen Vergleich zwischen der hier untersuchten Korrosion in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (30-70 mol %) und der technische wichtigen Korrosion in Wasserdampf zu ermöglichen, wurden die parabolischen Wachstumskonstanten  $k_p$  für die untersuchten Temperaturen und für unterschiedlichen Druck für den Zeitpunkt 1000 h Korrosionszeit nach Gleichung 3 berechnet (siehe Kapitel 1.6). Die Ergebnisse für  $k_p$  sind in Abbildung 5-1 als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Zum Größenvergleich sind die Wachstumsraten für verschiedene chromhaltige Legierungen in reinem Dampf als Linie eingezeichnet [WRI-02] [SUR-73]. Der Vergleich mit trockenem  $\text{CO}_2-\text{CO}$ -Gas zeigt, welches etwa die gleiche Korrosionsrate aufweist wie reines  $\text{CO}_2$  (Kapitel 2.2.4), dass die Korrosionsraten viel niedriger sind als in Wasserdampf. Die Kombination von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  sollte also höhere Korrosionsraten als in trockenem  $\text{CO}_2$  zeigen.

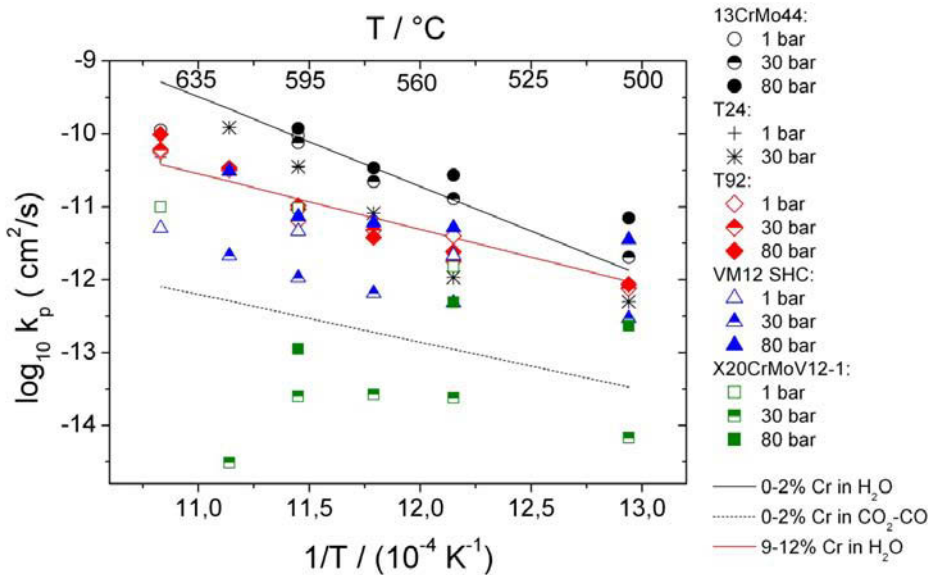


Abbildung 5-1: Parabolische Wachstumskonstanten in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2-\text{CO}$ .

Die in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  für Stähle mit 0-2,4 %-Chrom bestimmten parabolischen Wachstumsraten (*13CrMo44*, *T24*) sind oberhalb von 575 °C vergleichbar mit den Korrosionsraten in Wasserdampf. Unterhalb 575 °C sind die Wachstumsraten für den Stahl *13CrMo44* deutlich größer als in Wasserdampf. Der Stahl *T24* weist unterhalb von 575 °C niedrigere Korrosionsraten als in Wasserdampf auf. Die für 9-12 % Chrom-Stählen in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  errechneten Wachstumsraten stimmen bei einem Druck von 1 bar mit dem Wachstum in reinem Dampf im Temperaturbereich von 500-600 °C überein. Oberhalb von 600 °C sind die Wachstumsraten in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  größer als in reinem Dampf.

Für den Stahl *VM12 SHC* ist ein deutlicher Druckeffekt auf das Oxidschichtwachstum zu sehen, wie bereits in Kapitel 4.2.5 für die Innenseite gezeigt. Die parabolischen Wachstumsraten vergrößern sich mit steigendem Druck des Gasgemisches  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  und überschreiten bei 80 bar die Wachstumskonstanten für reinen Dampf. Für einen Druck von 1 bar und 30 bar liegen die parabolischen Wachstumskonstanten unterhalb der Kurve für reinen Dampf. Für den Stahl *X20CrMoV12-1* wurden generell kleinere parabolische Wachstumsraten in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Atmosphären berechnet als in Wasserdampf, was auf ausgeprägtes Abplatzen zurückzuführen ist (4.1.1). Die Wachstumsraten  $k_p$  für den Stahl *X20CrMoV12-1* werden deshalb bei hohem Druck nicht zur Interpretation herangezogen. Lediglich die Versuche unter 1 bar Druck in fließendem  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  lassen eine Einordnung des Korrosionsverhaltens im Vergleich zu den übrigen Stählen zu. Unter den genannten Bedingungen ordnen sich die Wachstumsraten auf dem Stahl *X20CrMoV12-1*, gemäß Chromgehalt zwischen den Wachstumsraten des *T92* und *VM12 SHC* ein.

In Kapitel 2.2.2 wurde das Korrosionsverhalten in Wasserdampf für 9-12 % Cr-Stähle in drei Gruppen eingeteilt. Die in dieser Arbeit untersuchten Stähle lassen sich an Hand ihres Oxidschichtaufbaus und ihren Korrosionsraten ebenfalls in dieses Schema einordnen. Entsprechend gehört der Stahl *T92* in die Gruppe 1, die hohe Korrosionsraten in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufweisen. Die Stähle *VM12 SHC* und *X20CrMoV12-1* lassen sich in Gruppe II eingliedern. Im vorliegenden Fall bildet der Stahl *VM12 SHC* zweiphasige Schichten aus Magnetit und Fe-Cr-Spinellen und der Stahl *X20CrMoV12-1* zeigt ein anomales Schichtwachstum (Kapitel 2.2.2).

Es lässt sich zusammenfassen, dass im Allgemeinen die Korrosionsraten in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  für niedrig legierte Stähle oberhalb 575 °C im Bereich der Dampfkorrosion liegen. Unterhalb 575 °C ist das Oxidschichtwachstum in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  höher als in Wasserdampf. Die Korrosionsraten des 9 % Cr-Stahls *T92* sowie der 12 % Cr-Stähle bei 1 bar Druck stimmen im Temperaturintervall von 500 °C bis 600 °C ebenfalls mit denen für Dampfkorrosion im Rahmen der Messunsicherheit überein. Die 12 % Cr-Stähle *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* weisen bei einem Druck von 30 bar kleinere Korrosionsraten als in reinem Dampf auf. Ein erhöhter Gasdruck  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  verursacht eine Vergrößerung des Oxidschichtwachstums.

## 6 Diskussion

### 6.1 Beeinflussung des Oxidschichtwachstums

#### Hämatit und Magnetit

Die Oxidschichten, welche unter 1 bar Druck gewachsen sind, bilden in Kontakt mit dem korrosiven Gas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus (Vgl. Tafel 4-1). Im Gegensatz dazu wurde unter erhöhtem Prozessdruck entweder  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als äußerste Oxidschicht analysiert.

Dieses Ergebnis könnte in direktem Zusammenhang mit der Gasgeschwindigkeit  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  in den Rohren und an den Plättchen stehen, die bei einem Druck von 80 bar im Bereich von 0,001 bis 0,013 m/s liegen und bei einem Druck von 1 bar 0,5 m/s betragen (Kapitel 3.3.3.2). In den Oxidschichten auf den Rohren, die den höchsten Gasgeschwindigkeit (*13CrMo44* und *X20CrMoV12-1*) ausgesetzt waren, wurde  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nachgewiesen, während in den Rohren mit einer kleineren Gasgeschwindigkeit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als äußerste Oxidschicht in Kontakt mit der Gasphase analysiert wurde.

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.2.3 wird durch den Korrosionsprozess in Wasserdampf als Reaktionsprodukt Wasserstoff gebildet. Infolge der Wasserstoffproduktion wird die Sauerstoff fugazität im Gasgemisch gesenkt [QUA-07]. Erreicht die Sauerstoff fugazität an der Oberfläche des Oxids den Zersetzungspartialdrucks von Hämatit, entsteht Magnetit.

Gemäß Quadackers et al. genügen in Ar-50 %  $\text{H}_2\text{O}$  bereits 10 ppm  $\text{H}_2$ , um den Zersetzungspartialdruck von Hämatit bei 650 °C zu unterschreiten [QUA-07]. Wird der produzierte Wasserstoff durch eine erhöhte Gasgeschwindigkeit so schnell abtransportiert, dass der Zersetzungspartialdruck von Hämatit nicht unterschritten wird, bildet sich Hämatit als äußerste Schicht an der Grenze zum Gas aus. Wird der produzierte Wasserstoff jedoch nicht schnell genug abgeführt und fällt dadurch die Fugazität an der Grenze zum Oxid unterhalb des Zersetzungspartialdrucks von Hämatit, entsteht Magnetit in Kontakt mit dem Gas. In Abhängigkeit des Rohrinnendurchmessers bilden sich bei gleichem Massefluss unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten aus. In den untersuchten Rohren könnte die Gasgeschwindigkeit derart sein dass die Sauerstoff fugazität entweder unter- (*T24*, *T92*, *VM12 SHC*) bzw. überschritten (*13CrMo44*, *X20CrMoV12-1*) wird.

Eine andere Erklärung ist, dass  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  während des Korrosionsprozesses oder der Abkühlung abplatzt. In Kontakt mit der Gasphase wurde in den Oxidschichten auf dem Stahl *13CrMo44* und *X20CrMoV12-1* Magnetit nachgewiesen. Wenn sich  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen größer als 370 °C umwandelt, wird durch die  $\gamma$  zu  $\alpha$ -Umwandlung ein Volumensprung erzeugt und könnte für das Abplatzen der Phase verantwortlich sein. Unter 1 bar Druck wurde  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in Kontakt mit dem Gas analysiert. Da hier keine Volumenzunahme infolge der  $\gamma$  zu  $\alpha$ -Umwandlung stattfinden konnte, sind diese Schichten erhalten geblieben.

Nach Meinung des Autors ist letztere Erklärung wahrscheinlicher, da während der mikroskopischen Aufnahmen Bruchstücke aus Hämatit gefunden werden. Beispielsweise lassen sich solche Bruchstücke in den Tafeln 4-3, 4-4, 4-7 und Abbildung 4-4 deutlich im Epoxidharz erkennen.

#### Wüstit

Gemäß den Befunden in Kapitel 4.1.5 ist Wüstit in Oxidschichten, die bei einer Temperatur von 550 °C gewachsen sind, stabil. Dieses Phänomen könnte durch die Absenkung des Nonvarianzpunktes zu niedrigeren Temperaturen infolge von Legierungselementen verursacht worden sein [BRA-54]. Demzufolge lässt sich insbesondere durch die Zugabe von Mangan bis zu 1 % zu den Legierungen der Nonvarianzpunkt zu niedrigeren Temperaturen



hin verschieben. Die Untersuchungen an dem Stahl *13CrMo44* und *T24* haben dies auch belegt.

### Fe-Cr-Spinell

Das Oxidschichtwachstum hängt wie erwartet und wie im Kapitel 2.2.1 beschrieben vom Chromgehalt der Legierungen ab. Mit steigendem Chromgehalt wird entweder Magnetit mit einem Chromgehalt bis 7 % (*13CrMo44*, *T24*) bzw. ein Gemisch aus chromreichen Magnetit mit der maximalen Löslichkeit von 12 % und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (9-12 % Cr-Stähle) gebildet, welche verantwortlich für die Reduzierung der Korrosionsraten sind (2.2.1) [KJE-08].

Der Chromgehalt der niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* reicht nicht aus, um bei hohen Temperaturen und damit verbesserter Chromdiffusion eine geschlossene Schicht aus chromhaltigem Magnetit zu bilden. Das Oxidschichtwachstum steigt infolge dessen stark mit der Temperatur an und wird oberhalb von 575 °C durch die Bildung von Wüstit zusätzlich angeregt. (2.2.1). Eine Absenkung des Schichtwachstums wird mit der Bildung von Gemischen aus chromreichem Magnetit und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Fe-Cr-Spinell) erreicht. Entscheidend für die Schutzwirkung sind ein hoher Volumenanteil und die Anordnung der  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Phase in Form einer Schicht. Die Anordnung der schützenden Phase wird durch die Chrommobilität, das Chromangebot und die Temperatur festgelegt. Beispielsweise bildet der Stahl *T92* infolge seines Chromgehaltes der Legierung bei jeder Temperatur  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Fe-Cr-Spinell). Infolge der Einlagerung des  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in den chromreichen Magnetit der inneren Korrosionszone bzw. durch die Verringerung des Diffusionsquerschnitts, wird das Schichtdickenwachstum reduziert (Kapitel 2.4.2). Die Schutzwirkung auf diesem 9 % Chromstahl ist auf Grund fehlender zusammenhängender einphasiger  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schichten beschränkt (Kapitel 4.1.3).

Die 12 % Cr-Stähle können wegen des hohen Chromgehaltes in den Legierungen Schichten aus  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in der inneren Korrosionszone ausbilden. Diese agieren als Diffusionsbarriere und reduzieren das Oxidschichtwachstum. Die schützenden Schichten werden umso schneller gebildet, je höher die Temperaturen und damit die Chrommobilität sind. Beispielsweise benötigt der Stahl *VMI2 SHC* unter diesen Bedingungen 625 °C, um eine effektive Diffusionsbarriere aufzubauen. Bei niedrigeren Temperaturen sind die  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schichten auf Grund der niedrigen Chrommobilität nicht geschlossen. Ähnlich dem Verhalten des Stahls *T92* ist die Schutzwirkung der Oxidschichten gegen Aufkohlung und Korrosion bei Temperaturen von 600 °C und niedriger verringert. Für Rohre des Stahls *X20CrMoV12-1* wurde im Gegensatz zu allen anderen Materialien ein anomales Oxidschichtwachstum mit steigender Temperatur beobachtet (Kapitel 4.2.1). Die Chrommobilität ist im Falle des Stahles *X20CrMoV12-1* durch Temperatur und zahlreiche Diffusionswege (Deformationszonen an der Innenseite der Rohre, Kapitel 3.2.2) erhöht. Oberhalb von 575 °C ist die Mobilität des Chroms groß genug, damit schützende chromreiche Oxidschichten gebildet werden können (Kapitel 4.1.6.1). Unterhalb von 575 °C werden wie in den Oxidschichten auf dem Stahl *VMI2 SHC* bevorzugt  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Ausscheidungen in eisenreiche Oxide eingelagert. Für die plättchenförmigen Proben des Stahls *X20CrMoV12-1* aber auch für die Rohre aus *VMI2 SHC* fehlten die Deformationszonen an den Probenoberflächen, weshalb kein anomales Schichtwachstum auftrat (Kapitel 4.2.1).

Die Chromverteilungsbilder beider 12 % Cr-Stähle, *VMI2 SHC* und *X20CrMoV12-1*, zeigen, dass sich unterhalb der  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Spinellschicht Chromverarmungszonen bilden (Tafel 4-16 und 4-17). Durch die nicht geschlossene  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schichten eindiffundierende Gasmoleküle und Ionen wandeln die darunter liegende eisenreiche Verarmungszone in Magnetit um. Dieser Prozess erfolgt so lange, bis die Chromverarmungszone aufgebraucht ist und der Chromgehalt wieder ausreicht, um neues  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  zu bilden. Eine dauerhafte Schutzwirkung wird nur erreicht, wenn sich bei entsprechend hohem Chromangebot und hoher Mobilität des Chroms eine geschlossene  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schicht bildet.

## 6.2 Beeinflussung der Aufkohlung

Die Korrosion in reinem  $\text{CO}_2$  bzw. in  $\text{CO}_2$ -CO-Gasgemischen führt zur Ausbildung kohlenstoffhaltiger Duplexschichten und zur Aufkohlung des Grundmaterials (siehe Kapitel 1.4). In Übereinstimmung mit den Ausführungen zur Korrosion in  $\text{CO}_2$  in Kapitel 2.2.4, findet bei der Korrosion in einem  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ -Gemisch ebenfalls die Ausbildung von Duplexschichten und die Aufkohlung des Grundmaterials statt.

Für den niedrig legierten Stahl *13CrMo44* ist die Aufkohlung im Grundmaterial gering (Kapitel 4.3). Aufgrund der geringen Löslichkeit des Kohlenstoffs im Ferrit reichert sich der Kohlenstoff an der Grenzfläche Oxid-Metall an bis die Aktivität hoch genug ist, um  $\text{Fe}_3\text{C}$  zu bilden [GRA-07]. Die Aufkohlungstiefe im Stahl *13CrMo44* nach der Korrosion in  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  ist geringer als in den höher legierten Stählen. Abweichend zu der in Kapitel 2.2.4 dargestellten Korrosion in trockenem  $\text{CO}_2$  ist, dass die Duplexschicht an den Grenzflächen Oxid-Metall des niedrig legierten Stahls *13CrMo44* aus einer mehrphasigen Schicht  $\text{Fe}_3\text{C}$  /  $\text{FeO}$  /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aufgebaut ist.

Der Existenzbereich der Duplexschichten in den Oxidschichten des Stahls *13CrMo44* wird bei erhöhtem Druck zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was auf eine erhöhte Kohlenstoffaktivität mit zunehmendem Druck schließen lässt (Kapitel 6.5.5). Dementsprechend wird Zementit bei 1 bar Druck und  $650\text{ }^\circ\text{C}$  nachgewiesen. Unter einem Druck von 30 bzw. 80 bar lässt sich Zementit bereits bei niedrigeren Temperaturen von  $550$  bzw.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  finden.

Die Einbindung von Kohlenstoff an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial in Form von Ferrit und  $\text{Fe}_3\text{C}$  ist für die Stähle *T24* und *T92* nachgewiesen worden. Für die höher legierten Stähle (*T24*, *T92*, *VM12 SHC* und *X20CrMoV12-1*) wird Kohlenstoff bevorzugt in chromreichen  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden im Grundmaterial abgebunden. Die chromreichen Karbide können entweder wachsen oder neu gebildet werden. Dieses Phänomen wird durch die Löslichkeit in der Matrix dahingehend beeinflusst, dass eine höhere Löslichkeit ein größeres Reservoir zur Bildung von Karbiden bedingt. Die Abbindung des Chroms in Form von  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden reduziert das Chromangebot an der Grenzfläche zum Oxid, weshalb keine chromreichen und vor weiterer Korrosion schützenden Schichten gebildet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit dem in Kapitel 2.2.4 für die Korrosion in  $\text{CO}_2$  gesammelten Angaben überein.

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben in Kapitel 2.2.4 zeigen die in dieser Arbeit dokumentierten Aufkohlungstiefen eine Abhängigkeit vom Chromgehalt der Legierung, Temperatur und Zeit (Kapitel 4.3). Zusätzliche existiert eine Abhängigkeit vom Gesamtdruck der Gasmischung. Da das Material mit steigendem Druck tiefer aufkohlt, wird Chrom in einem größeren Volumen abgebunden. Dieses Chrom kann nicht mehr an die Korrosionsfront diffundieren und zur Bildung schützender Oxidschichten beitragen. Aus diesem Grund ist die Schutzwirkung einer Legierung bzw. die Bildung chromreicher Schichten druckabhängig. Die Aufkohlungstiefe nimmt solange mit dem Chromgehalt der Legierungen, der Temperatur und dem Druck der Gasmischung zu bis sich eine dichte und schützende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schicht bildet. Da die Entwicklung der  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schicht temperatur- und chromgehaltsabhängig ist, steht auch die Aufkohlungstiefe in Beziehung zu Temperatur und Chromgehalt der Legierungen. Bei einem Chromgehalt von 11 % wird ein Maximum der Aufkohlung erwartet. Aufgrund der fehlenden  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schicht zeigt der Stahl *T92* die höchsten Aufkohlungstiefen. Die Aufkohlung des Stahles *VM12 SHC* mit ca. 12 % Chrom nimmt mit der Temperatur bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zu. Bei einer Korrosionstemperatur von  $625\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine effektive  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schicht gebildet, welche das Oxidschichtwachstum und die Aufkohlung reduziert. Der  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Volumenanteil an der Gesamtschicht wird mit steigendem Druck erhöht. Solange sich aber keine effektiven und schützenden  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schichten gebildet haben, steigt die Aufkohlung mit dem Druck der Gasmischung an.

Grabke et al (Kapitel 2.2.4) stellte fest, dass eine Aufkohlung vermehrt durch Risse initiiert wird. Die Permeation von Kohlenstoff durch Oxidschichten erfolgt demnach nicht über gelösten Kohlenstoff und Volumendiffusion, sondern durch Kohlenstoff tragende Moleküle ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), welche durch Risse, Defekte sowie Poren der Oxidschicht eindringen. Defekte entstehen unter anderem während thermischer Zyklisierung, Kriechbeanspruchung, durch Wachstumsspannungen in den Oxiden oder durch den Einfluss von Wasserdampf. Wasserdampf ist bis zu 30 mol % im untersuchten System vorhanden und ist in der Lage, Risse zu induzieren (Kapitel 2.2.3).

### **6.3 Systematisierung der Einflüsse Temperatur, Druck und Chromgehalt der Legierungen**

In Abbildung 6-1 wird ein Wirkschema für die hier betrachtete Korrosion in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  vorgeschlagen, welches den Einfluss von Temperatur, Chromangebot, Druck auf das Oxidschichtwachstum und die Aufkohlung zusammenfasst. Die rot unterlegten Einflussgrößen Temperatur, Druck und Chromgehalt der Legierungen wurden innerhalb dieser Arbeit variiert. Die eingestellten Variationen sind für den Anlagenbau maßgeblich. Grau markiert sind die beeinflusstesten abhängigen Größen (Chromangebot, Diffusion, Phasenbildung und -Anordnung) und grün gekennzeichnete Felder stehen für die Messgrößen (Oxidschichtzusammensetzung, Oxidschichtwachstum und Aufkohlung).

Im Zentrum steht die Phasenbildung und -anordnung in den Oxidschichten, welche beeinflusst wird durch die temperaturabhängige Stabilität der Phasen (Bsp. Wüstit und Magnetit), Mobilität von Schicht bildenden Elementen (Diffusion), dem Chromangebot und dem Druck. Diese Zusammenhänge werden im Kapitel 5 beschrieben. Essentiell für die Schutzwirkung einer Schicht und geringe Korrosionsraten ist die Bildung einer dichten  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Schicht. Diese findet nur dann statt, wenn der Chromgehalt der Legierungen, die Chrommobilität infolge erhöhter Temperaturen groß und die Abbindung des Chroms durch den Aufkohlungsprozess klein ist. Eine Erhöhung des Gasdruckes  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  hat eine verstärkte Korrosion und Aufkohlung des Grundmaterials zur Folge.

In Abbildung 6-2 ist die mögliche Wirkung des Drucks zusammengefasst. Eine Erhöhung des Gasdruckes kann sowohl die Stabilität der Gasphase als auch die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen verändern. Mit einer Druckerhöhung wird das Angebot an Molekülen pro Flächenanteil an der Grenzfläche Gas-Festkörper erhöht, die für eine Korrosionsreaktion zur Verfügung stehen. In Hinsicht auf den zu diskutierenden Gastransport durch Kanäle und Poren in der Oxidschicht, wirkt sich eine Druckerhöhung auf die Gasmenge aus, die durch Poren und Kanäle befördert werden kann.

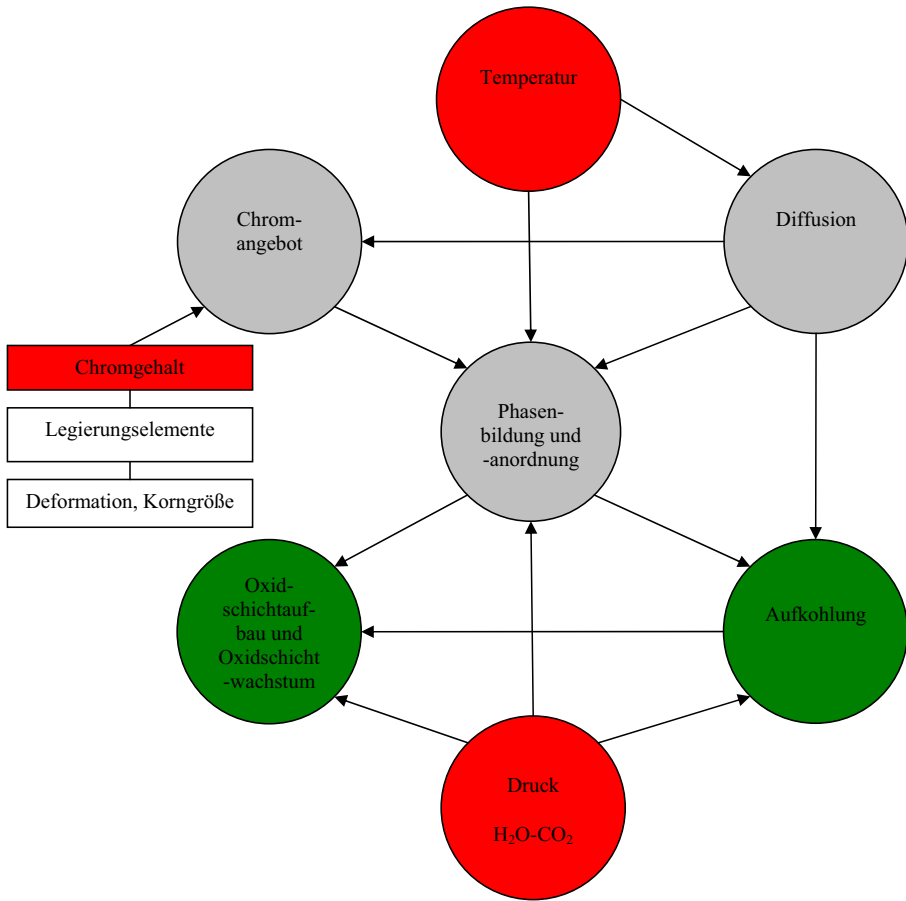


Abbildung 6-1: Systematik der Beeinflussung des Oxidschichtwachstums.

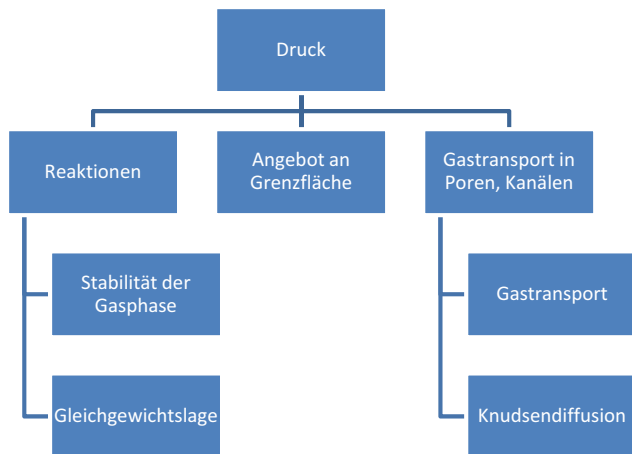


Abbildung 6-2: Wirkung des Drucks.

## 6.4 Modellbildung

Die untersuchten Stähle können auch nach den gebildeten Fehlstellen in der Oxidschicht in 2 Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe umfasst die Stähle *T24*, *T92* und *X20CrMoV12-1*, welche isolierte Poren in der inneren Korrosionszone und an der Grenzfläche Oxid-Metall zeigen (Abbildung 6-3). Es wird dabei angenommen, dass die Poren durch die Auswärtsdiffusion von Eisen entstanden sind. Zur zweiten Gruppe gehören die Stähle *13CrMo44* und *VM12 SHC*, deren Oxidschichten mit Kanälen und Porennetzwerken durchzogen sind (Abbildung 6-4). Mit Kenntnis der erarbeiteten Resultate und Zusammenhänge, werden zwei Modellvorstellungen für das Korrosionsschichtwachstum gemäß den oben genannten Gruppen unterschieden (Abbildungen 6-5 und 6-6).

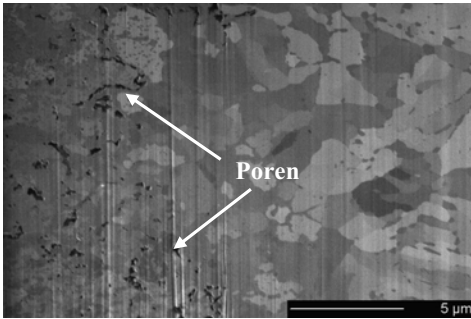


Abbildung 6-3: FIB-Schnitt in der Oxidschicht des Stahls *T92* (80 bar, 1000 h).

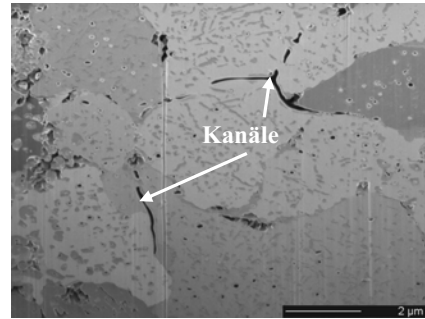


Abbildung 6-4: FIB-Schnitt in der Oxidschicht des Stahls *VM12 SHC* (80 bar, 1000 h).

Das erste Modell entspricht dem Wagnermodell (s. Kapitel 2.1.2). Es beinhaltet das diffusionsgesteuerte Oxidschichtwachstum über Volumen- und Korngrenzendiffusion, bei denen der Transport von Eisen- und Sauerstoffionen zwischen dem Grenzflächen Gas-Oxid und Oxid-Grundmaterial wachstumsbestimmend ist. Die Diffusion ist im Wesentlichen von

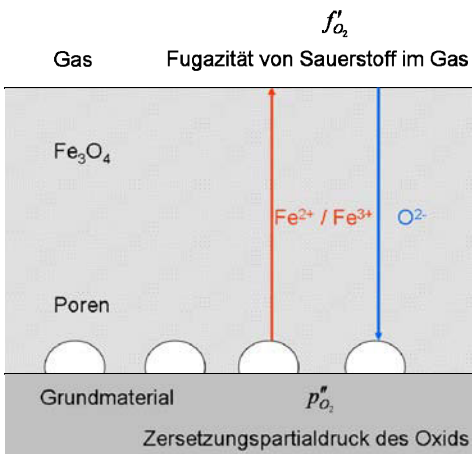


Abbildung 6-5: Schema für diffusionskontrolliertes Wachstum von Magnetitschichten, Modell 1.

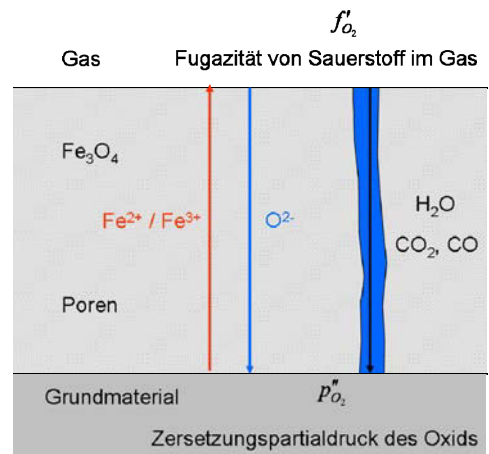


Abbildung 6-6: Reaktionsschema für die Korrosion zu Magnetit bei Gastransport in Poren, Modell 2.

der Sauerstofffugazität und der Temperatur abhängig. Zwischen Oxid und Grundmaterial werden, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, Poren gebildet, in denen lokale Gasgleichgewichte

(siehe Kapitel 2.2.3) den Aufkohlungsprozess steuern. Die Diffusion ist temperaturabhängig aber nicht druckabhängig (Kapitel 2.4). In den vorliegenden Experimenten könnte die Druckabhängigkeit des Korrosionsprozesses mit der Änderung der Gaszusammensetzung mit steigendem Druck verbunden sein.

Im zweiten Modell sind Oxidschichtwachstum und Aufkohlungsprozess durch den direkten Kontakt der korrosiven Gase mit dem Grundmaterial beeinflusst. Der direkte Zugriff des Gases wird durch ein Porennetzwerk und Kanäle in der Oxidschicht ermöglicht (Abbildung 6-6). An der Stahloberfläche stellt sich ein lokales Gasgleichgewicht ein, welches sowohl von der Reaktionsgeschwindigkeit der Gase mit dem Stahl als auch von der Druckdifferenz über der Oxidschicht sowie Temperatur abhängig ist. In diesem Modell wird angenommen, dass sowohl der Transport von Ionen durch Diffusion als auch der Gastransport von korrosiven Molekülen über Kanäle das Wachstum der Oxidschicht beeinflusst. Mit Hilfe beider Modelle werden zwei Extremsituationen bezüglich des Massetransports in Oxidschichten nachgestellt, mit denen die in Kapitel 5.1 dargestellten parabolischen Korrosionsraten als Funktion der Temperatur und des Druckes modelliert werden sollen.

Angewendet auf die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen, lässt sich das Korrosionsverhalten nach dem Chromgehalt in Stähle mit weniger als 2,4 % Chrom und in Stähle mit 2,4 - 12 % Chrom unterteilen. Die detaillierten Korrosionsschritte für beide Gruppen sind in den Abbildungen 6-7 und 6-8 schematisiert. Als Randbedingung soll angenommen werden, dass das Oxidschichtwachstum nach einem parabolischen Zeitgesetz an den Grenzflächen Gas-Oxid und Oxid-Metall stattfindet (Vgl. Kapitel 5.1). Die Berechnungen der Wachstumskonstante erfolgt im Weiteren unter der Voraussetzung, dass das Oxid auf niedrig legierten Stählen mit 0 bis 2,4 % Chrom hauptsächlich aus Magnetit bzw. Wüstit besteht. Für die höher legierten Stähle muss die Wirkung von chromreichen Spinellschichten eingerechnet werden, durch welche sich der Diffusionsquerschnitt im Oxid für alle korrosiven Stoffe verringert.

Gemäß den Untersuchungen von Liliedahl et al. und Rasmussen et al. an ähnlichen Gasgemischen stellt das fließende Gasgemisch den Gleichgewichtszustand entsprechend den gewählten Temperatur- und Druckverhältnissen in wenigen Sekunden ein [LIL-97][RAS-08]. Auf die Oberfläche wirken somit neben den Gasen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusätzlich  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  korrosiv auf das Material ein. In Kontakt mit den Oxidoberflächen bilden die fließenden Gase laminare Grenzschichten aus (3.3.3.3), durch die der Stofftransport vom Gasgemisch zur Werkstoffoberfläche / Oxidoberfläche und in umgekehrter Richtung von der Oberfläche in das Gasgemisch erfolgt.

Die heute akzeptierte Vorstellung ist, dass an der Grenzfläche Gas-Oxid (I) in den Abbildungen 6-7 und 6-8 die Adsorption und Dissoziation in  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{CO}$  und Übergang der korrosiven Stoffe  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  in das Oxid stattfindet (Kapitel 2.2). Ein Beleg für die Bildung von Wasserstoff sind die Messungen von Nakagawa [NAK-03]. Die an der Oberfläche generierten Ionen  $\text{O}^{2-}$  reagieren entweder direkt mit den nach außen diffundierten Eisenionen (I) oder werden über die Oxidschicht bis zur Grenzfläche Oxid-Metall (II bzw. III) transportiert, wo neues Oxid gebildet wird (Wagner-Modell). Die Einwärtsdiffusion von Sauerstoffionen bestimmt dabei die Bildung der inneren Korrosionszone. Die äußere Korrosionszone wird durch aus dem Grundmaterial diffundierende Eisenionen ( $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ ) über die Oxidschicht nach außen aufgebaut (Vgl. Abbildung 2-2). Die Balance zwischen dem Transport von Sauerstoffionen nach innen und Eisenionen nach außen bestimmt das Verhältnis von äußerer und innerer Oxidschichtbildung. Unabhängig davon, wie die korrosiven Stoffe/Ionen zur Grenzfläche Gas-Oxid gelangen, reagieren die Eisenionen  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  mit dem korrosiven Gasgemisch und bilden Reaktionsprodukte

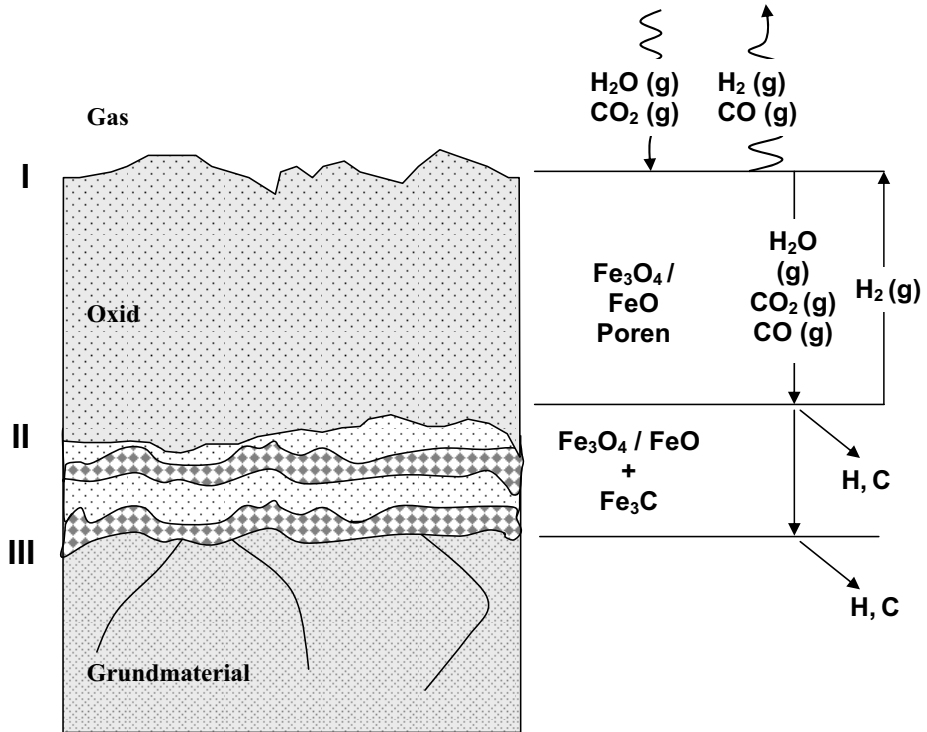


Abbildung 6-7: Korrosion von 0-2,4 % Chromstählen in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , Poren sind nicht eingezeichnet.

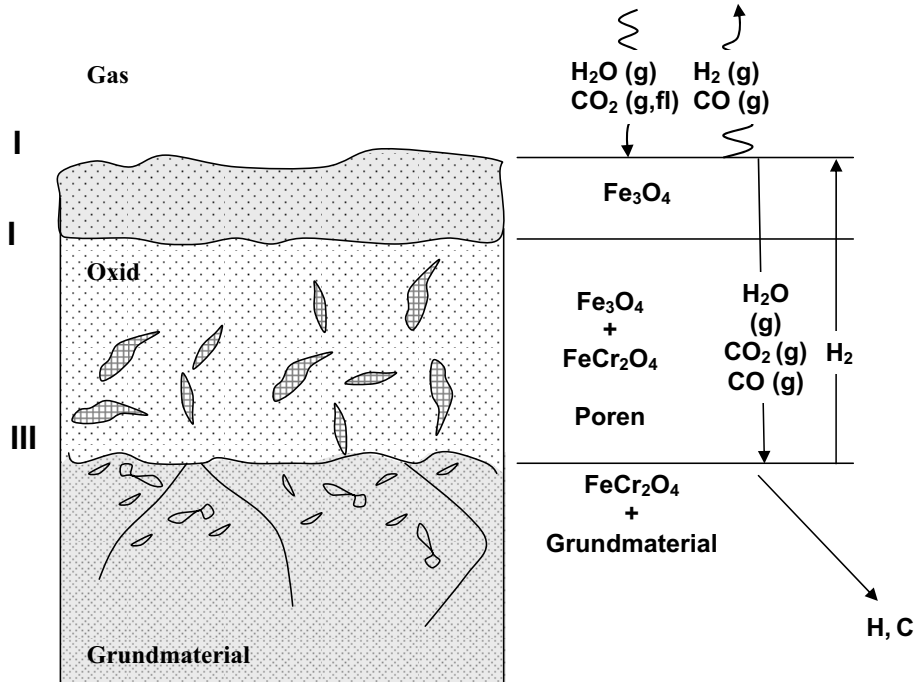


Abbildung 6-8 Korrosion von 9-12 % Chromstählen in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ .

wie Oxide, Karbide, Hydroxide. Die dabei ebenfalls generierten Reaktionsprodukte, z.B. Wasserstoff oder Kohlenstoff werden je nach Lösungsvermögen des Stahls etc. entweder in das Gas oder in den Stahl abtransportiert oder reagieren erneut.

Ausgehend von den genannten Einflussmöglichkeiten werden in den folgenden Kapiteln Annahmen und Vereinfachungen zur Gaszusammensetzung (Kapitel 6.5.1), Gasdiffusion in der laminaren Grenzschicht (6.5.3), Übergang der korrosiven Stoffe vom Gas ins Oxid, Löslichkeit im Oxid, Diffusion im Festkörper, Reaktionen an den Grenzflächen und die Wirkung des  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Spinells auf das Oxidschichtwachstum begründet. Durch die Betrachtung dieser Randbedingungen soll die Beschreibung des Korrosionsprozesses hinsichtlich der Temperatur- und Druckabhängigkeit präzisiert werden.

## 6.5 Randbedingungen

### 6.5.1 Zusammensetzung des korrosiven Gases

Mit Hilfe des Programms FactSage, Version 5.5 und den Datenbanken ELEMbase und FS53BASE wurde die Zusammensetzung der korrosiven Gasmischung berechnet.

Die Experimente wurden bei konstantem Druck gefahren, weshalb zwischen den Rohrsegmenten mit nahezu konstanter Temperatur unterschiedliche Gasdichten existieren. Die Rechnungen zur Gaszusammensetzung wurden den experimentellen Gegebenheiten angepasst und bei konstantem Druck und für die Gaszusammensetzung 70 mol %  $\text{CO}_2$  und 30 mol %  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Auf den Massefluss in den Experimenten bezogen wurde 7 mol  $\text{CO}_2$  und 3 mol  $\text{H}_2\text{O}$  für die Berechnungen genutzt.

In den Abbildungen 6-9 bis 6-12 ist die kalkulierte Fugazität der einzelnen Gaskomponenten  $f_{\text{CO}_2}$ ,  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $f_{\text{CO}}$  und  $f_{\text{O}_2}$  für verschiedene Temperaturen als Funktion des Gesamtgasdruckes dargestellt. Je größer Druck und Temperatur des Gasgemisches, desto höher ist die Fugazität  $f_{\text{CO}}$  und  $f_{\text{O}_2}$  im Gasgemisch. Das relative Verhältnis  $\frac{f_{\text{CO}}}{f_{\text{CO}_2}}$  sowie

$\frac{f_{\text{O}_2}}{f_{\text{H}_2\text{O}} + f_{\text{CO}_2}}$  nimmt jedoch mit steigendem Druck ab (Abbildung 6-14 und 6-15). Aus

thermodynamischer Sicht, sind die höchsten CO bzw.  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im korrosiven Gasgemisch bei 1 bar Druck sowie hohen Temperaturen zu erwarten. Durch die Rezirkulation des Gasgemisches während der druckgeführten Experimente sind jedoch eine niedrigere Fugazität  $\text{O}_2$  und eine höhere Fugazität CO in den Rohren existent.

In Abbildung 6-13: ist der Zersetzungspartialdruck für die Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und FeO und der Sauerstofffugazität in den Versuchen (1 bar, 80 bar) als Funktion der Temperatur verglichen. Für jede Korrosionstemperatur liegt die Sauerstofffugazität oberhalb des Zersetzungspartialdrucks des Hämatits, d.h. es ist genügend Sauerstoff für die Bildung von Hämatit vorhanden. Trotzdem fehlte auf den rohrförmigen Proben teilweise eine Hämatitschicht. Die Diskussion der Stabilität von Hämatit oder Magnetit in Kontakt mit der Gasphase wurde in Kapitel 6.1 durchgeführt.

Gemäß Kapitel 3.3 bestand die experimentelle Ausstattung in dieser Arbeit aus einem Reaktor für Versuche bei 1 bar Druck und einer Korrosionsanlage für erhöhten Prozessdruck (Droxisim). Beide unterscheiden sich unter anderem in der Art der Gasführung. Im Reaktor wurde das  $\text{CO}_2$  in einem offenen System geführt und nicht rezirkuliert. Die Fugazitätsverhältnisse stellen sich deshalb für die Experimente unter 1 bar Druck so ein, wie in den Abbildungen 6-9 bis 6-15 dargestellt. Experimente unter erhöhtem Prozessdruck



wurden in einem geschlossenen Gaskreislauf mit CO<sub>2</sub>-Rückführung verwirklicht. Während des Korrosionsversuches kann unter anderem CO als Reaktionsprodukt entstehen, welches

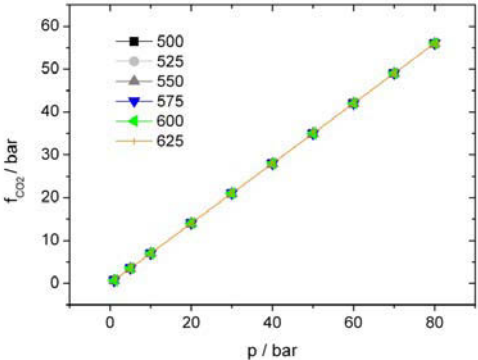


Abbildung 6-9: CO<sub>2</sub>-Fugazität in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für 70 mol % CO<sub>2</sub> und 30 mol % H<sub>2</sub>O.

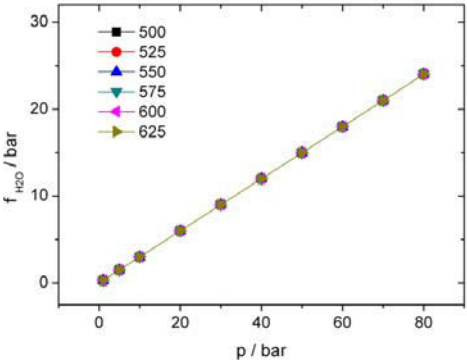


Abbildung 6-10 H<sub>2</sub>O-Fugazität in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für 70 mol % CO<sub>2</sub> und 30 mol % H<sub>2</sub>O.

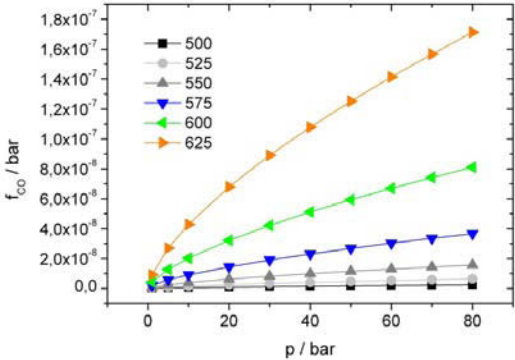


Abbildung 6-11: CO-Fugazität in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für 70 mol % CO<sub>2</sub> und 30 mol % H<sub>2</sub>O.

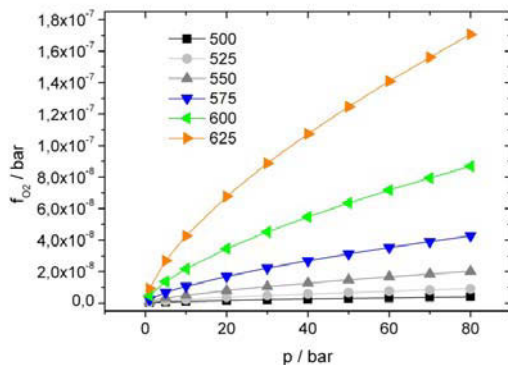


Abbildung 6-12: O<sub>2</sub>- Fugazität in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für 70 mol % CO<sub>2</sub> und 30 mol % H<sub>2</sub>O.

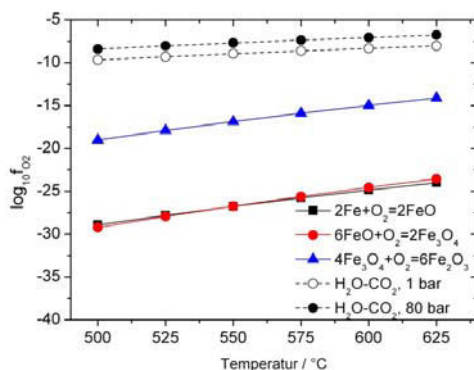


Abbildung 6-13: Sauerstofffugazität und Zersetzungpartialdruck verschiedener Eisenoxide in Abhängigkeit von Gesamtdruck und Temperatur im System 70 mol % CO<sub>2</sub> und 30 mol % H<sub>2</sub>O.

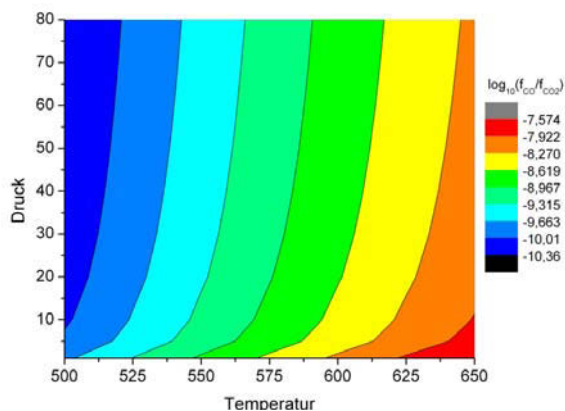
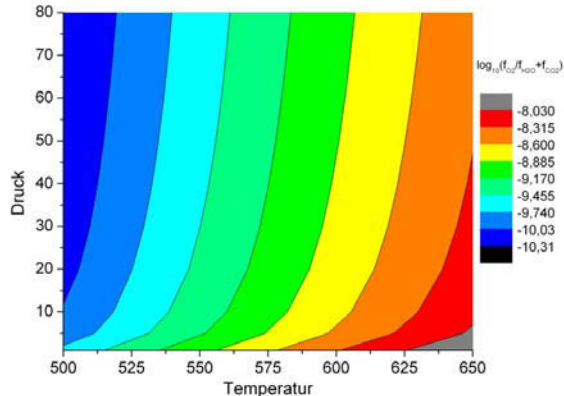


Abbildung 6-14: Relativen Fugazitätsverhältnisse  $f_{CO}/f_{CO_2}$  in Abhängigkeit von Gesamtdruck und Temperatur für 70 mol % CO<sub>2</sub> und 30 mol % H<sub>2</sub>O.



**Abbildung 6-15: Relativen Fugazitätsverhältnisse  $f_{O_2}/(f_{CO_2}+f_{H_2O})$  in Abhängigkeit vom Gesamtdruck und Temperatur für 70 mol %  $CO_2$  und 30 mol %  $H_2O$ .**

sich im korrosiven Gas infolge der Rezirkulierung des  $CO_2$  sowie der geringen Löslichkeit von CO im Wasser des Abscheiders (CO: 30 mg/l bei 20 °C,  $CO_2$ : 1570 mg/l bei 20 °C [DOD-56]) anreichert (Kapitel 3.3.2). Bei allen druckgeführten Experimenten ist daher mit einer Vergrößerung des CO-Anteils und einer steigenden Aufkohlung während des Korrosionsprozesses zu rechnen. Kranzmann et al. schätzte den Anteil an CO und anderen Gasen nach 1000 h Korrosionsdauer in der verwendeten Korrosionsapparatur ab [KRA-09]. Dementsprechend beträgt der durch die Rezirkulation und die geringe Löslichkeit des CO in Wasser bei 80 bar Druck verursachte CO-Gehalt im Gaskreislauf ca. 0,0008 mol bei 500 °C und 0,001 mol bei 600 °C. Bei 1 bar Druck ist der CO-Anteil im Gasgemisch mit ca.  $10^{-8}$  mol 3 Größenordnungen geringer.

### 6.5.2 Zusammensetzung des korrosiven Gases in Kontakt mit der Stahloberfläche

Für ein erstes Verständnis der thermodynamischen Reaktionen an der Grenzfläche Oxid-Metall unter Voraussetzung eines idealen thermodynamischen Gleichgewichts, wurde mit Hilfe des Programms FactSage, Version 5.5 und den Datenbanken ELEMBASE und FS53BASE, Eisen in Kontakt mit der Gasmischung ( $H_2O-CO_2$ , 30-70 mol %) ohne Oxidschicht gebracht. Als Gasmischung wurde die Gleichgewichtszusammensetzung eingesetzt, die sich bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlicher Temperatur aus der Testzusammensetzung  $H_2O-CO_2$  (30-70 mol %) ergibt.

In den Abbildungen 6-16 bis 6-17 ist die Aktivität für Kohlenstoff sowie die Fugazität für Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Funktion der Mole reines Eisen bei unterschiedlichem Gasdruck aufgetragen. Mit Sicht auf die Rechnungen lässt sich ableiten, dass sich in Poren bzw. Kanälen die Aktivität für Kohlenstoff  $a_C$  und die Fugazitäten  $f_{CO}$  und  $f_{H_2}$  als Funktion des reaktionsfähigen Eisenangebots (mol), des Gasdrucks und der Temperatur einstellen. Mit wachsendem Eisenangebot und Druck der Gasmischung erhöhen sich die Aktivität von Kohlenstoff und die Fugazitäten für jede einzelne Gaskomponente. Aus diesem Ergebnis

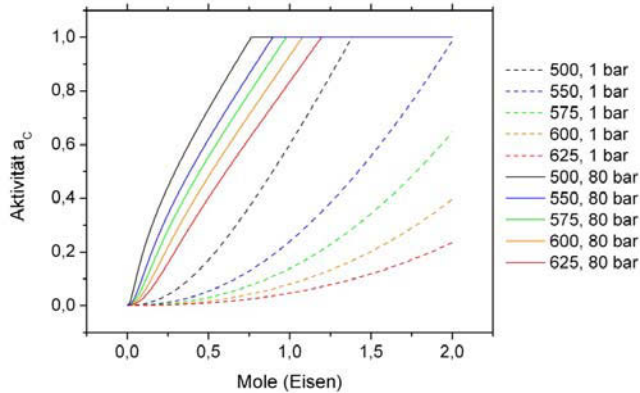


Abbildung 6-16: Aktivität von Kohlenstoff in Kontakt mit pulverförmigem Eisen bei 1 und 80 bar Gasdruck.

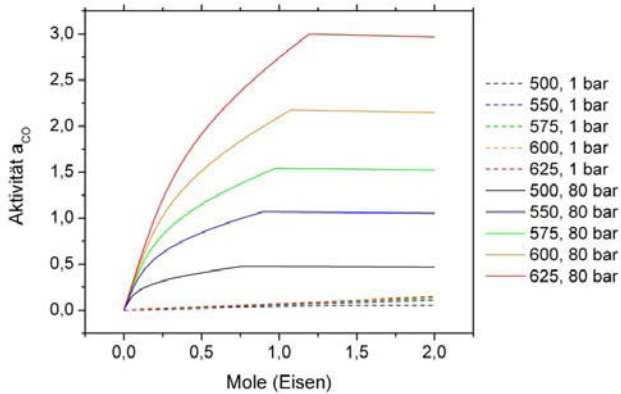


Abbildung 6-17: Aktivität von Kohlenmonoxid in Kontakt mit pulverförmigem Eisen bei 1 und 80 bar Gasdruck.

resultiert, dass die Aufkohlung unmittelbar an das Angebot von Eisen oder an die offen zugängliche Fläche gekoppelt ist, welche über Poren in Kontakt mit dem Grundmaterial steht. Bei einem Druck von 80 bar muss gemäß Abbildung 6-16 ca. 0,6 mol Eisen vorliegen, damit die Aktivität von 1 für Kohlenstoff erreicht wird. Eine erhöhte Aufkohlung ist somit bei großen Poren in Kontakt mit dem Grundmaterial bzw. hohem Eisenangebot durch Diffusion zu erwarten. Mit steigendem Druck der Gasmischung erhöht sich die Aktivität des Kohlenstoffs. Es wird weniger Eisen benötigt bzw. die Querschnittsfläche der Poren in Kontakt mit dem Grundmaterial kann kleiner sein, um dieselbe Kohlenstoffaktivität wie unter 1 bar Druck zu erreichen. Steigende Temperaturen wirken der wachsenden Aufkohlung des Grundwerkstoffes mit steigendem Druck und mit erhöhtem Eisenangebot entgegen. In Übereinstimmung mit den gemessenen Aufkohlungstiefen für die niedrig legierten Werkstoffe *13CrMo44* und *T24* (Kapitel 4.3), nimmt die Kohlenstoffaktivität und die Aufkohlungstiefe in Kontakt mit reinem Eisen mit steigender Temperatur ab (Abbildung 6-16). Das Wachstum der zweiphasigen Schicht  $\text{Fe}_3\text{C}\text{-FeO}$  auf dem Stahl *13CrMo44* mit steigendem Gasdruck und Temperatur unterstützen die thermodynamischen Rechnungen.

Das Auftreten der zweiphasigen Schicht  $\text{Fe}_3\text{C-FeO}$  bei 80 bar Druck wurde ab 500 °C beobachtet. Bei einem Druck von 30 bar trat sie hingegen erst ab

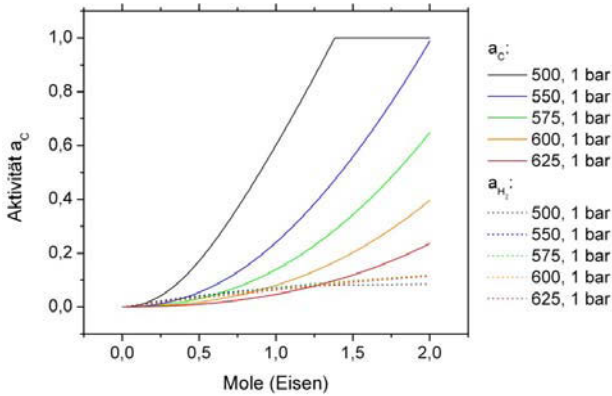


Abbildung 6-18: Aktivität von Kohlenstoff und Wasserstoff in Kontakt mit pulverförmigem Eisen bei 1 bar Gasdruck.

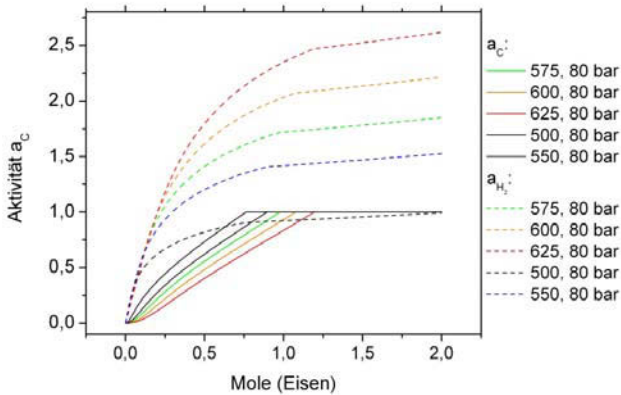


Abbildung 6-19: Aktivität von Kohlenstoff und Wasserstoff in Kontakt mit pulverförmigem Eisen bei 80 bar Gasdruck.

575 °C auf und wurde für 1 bar Druck im untersuchten Temperaturintervall nicht existent (siehe Kapitel 4.1). Es ist lange bekannt, dass Werkstoffe in reduzierenden Atmosphären mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  aufkohlen. In den Abbildungen 6-18 und 6-19 sind die Aktivität Kohlenstoff und die Fugazität Wasserstoff als Funktion des Eisenangebotes aufgetragen. Bei 1 bar werden generell nur kleine Fugazitäten  $f_{H_2}$  und  $f_{CO}$  erwartet, weshalb die Aufkohlungstiefe gering ist. Unter erhöhtem Gasdruck steigen die Fugazitäten  $f_{H_2}$  und  $f_{CO}$  an. Bei bereits geringem Eisenangebot werden reduzierende Verhältnisse eingestellt, die eine erhöhte Aufkohlung mit steigendem Gasdruck zur Wirkung haben.

### 6.5.3 Diffusion im Gas

Die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten innerhalb des Gases und durch die Grenzschicht ist notwendig, um Veränderungen der Gaszusammensetzung an der Oxidoberfläche und in der Grenzschicht abzuschätzen. Aus diesen Berechnungen lässt sich beurteilen, ob sich im fließenden Gas oder über der Oxidoberfläche oxidierende bzw. reduzierende Bedingungen einstellen. Konzentriert sich beispielsweise eine Gaskomponente direkt über dem wachsenden Oxid, kann der Korrosionsprozess durch das neue Gleichgewicht an der Grenzfläche bestimmt werden. Reaktionsprodukte, die von der Oxidoberfläche abdampfen (Kapitel 2.2.3) können in gleicher Weise die Gaszusammensetzung variieren und die Diffusion aller Gasspezies verändern. Die Analysen des kondensierten Dampfes in Kapitel (Kapitel 4.4) sind auf 6 parallel zueinander korrodierte Rohre Stahls bezogen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die gemessenen Abdampfraten auf einen Werkstoff und eine Temperatur zurückzuführen. Die Veränderungen der Gaszusammensetzung infolge von abdampfenden Stoffen werden deshalb vernachlässigt. Gesichert ist jedoch, dass neben Chrom auch Eisen, Mangan, Nickel in vergleichbar größeren Mengen von der Oxidoberfläche abgeführt werden. Die Analysen geben einen starken Hinweis darauf, dass nicht wie bisher in der Literatur diskutiert, ausnahmslos chromhaltige Spezies abdampfen und den Korrosionsmechanismus verändert.

An der Grenze Oxid/Gasgemisch bildet sich eine laminare Grenzschicht aus, durch die alle korrosiven Spezies und Reaktionsprodukte ausgetauscht werden. Unter der Voraussetzung, dass alle mit Hilfe von FactSage berechneten Gasbestandteile mit weniger als  $10^{-22}$  mol vernachlässigt werden können, besteht das Gas aus den fünf Stoffen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$ . Die genannten Spezies bilden eine polynäre Gasmischung, in denen zur Abschätzung des Gastransports für jeden Einzelstoff Diffusionskoeffizienten benötigt werden. Es wurden Näherungsformeln für die Berechnung von Selbstdiffusionskonstanten in polynären Gasgemischen auf der Grundlage von binären Gasgemischen oder verdünnten Gasen abgeleitet [REI-77] [VER-86]. Schaber et al. entwickelte ein Stoffgruppenmodell für die Berechnung der Diffusion in polynären Gasgemischen und verifiziertes es für Luft sowie H-C-N-O-Gemische [SCH-75][SCH-68]. Dieses Modell wurde genutzt, um die Diffusionskoeffizienten im vorliegenden polynären Gas zu berechnen. Stoffe mit ähnlichen Selbstdiffusionskoeffizienten (Berechnungsmethoden und Ergebnisse in Anhang D) wurden jeweils in einer Gruppe zusammengefasst und die mittleren binären Diffusionskoeffizienten für jede individuelle Gruppe nach der kinetischen Gastheorie unter der Annahme einer Wechselwirkung gemäß des Lennard-Jones-Potentials bestimmt (Formel 40 [SCH-68]). Aufgrund der ähnlichen Selbstdiffusionskoeffizienten werden die Stoffe  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$  zu einer Gruppe M zusammengefasst, während  $\text{H}_2$  aufgrund seiner schnelleren Diffusion zur Gruppe A gehört.

$$D_{ik} = 2,6280 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{M_i + M_k}{2M_i M_k}} T^{3/2} \cdot \frac{1}{p \sigma_{ik}^2 \Omega^{(1,1)*}} \quad 40$$

$D_{ik}$	Binärer Diffusionskoeffizient der Komponente i in k [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$M_i$	Mittlere Molmasse der Gruppe i [g/mol]
$M_k$	Mittlere Molmasse der Gruppe k [g/mol]
$T$	Temperatur [K]
$p$	Druck [bar]
$\sigma_{ik}$ , $\epsilon_{ik}$	Potentialparameter [ $\text{Å}$ ]
$\Omega^{(1,1)*}$	Stoßintegral Lennard-Jones-Potential

Die Einzelgrößen lassen sich wie folgt berechnen:

$$\varepsilon_{ik} = (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_k)^{1/2} \quad 41$$

$$\sigma_{ik} = \frac{(\sigma_i + \sigma_k)}{2} \quad 42$$

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = 1,121 \cdot (T^*)^{-0,171} \quad 43$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{ik}} \quad 44$$

Die mittleren Gasdiffusionskoeffizienten, welche sich nach der Methode von Schaber ergeben, sind in Tabelle 6-1 für 500 und 600 °C angeführt.  $D_{MM}$  bezeichnet dabei die Diffusion in der Gruppe MM, die aufgrund ihrer ähnlichen Selbstdiffusionskoeffizienten  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $O_2$  enthalten. Die Gruppe A besteht nur aus Wasserstoff mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{AA}$ . Diffusionskoeffizienten, die mit AM bezeichnet werden, repräsentieren die Diffusionskoeffizienten der Gruppe A in M, bzw. von  $H_2$  in  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $O_2$ . Die Potentialparameter, molaren Massen, die Gaszusammensetzung bei 600 °C sowie ein Beispiel zu Berechnung der Gasdiffusionskoeffizienten bei 600 °C sind in Anhang D ausgeführt.

**Tabelle 6-1 Diffusionskoeffizienten der Gruppe A ( $H_2$ ) und der Gruppe M ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ )**

Druck	500 °C			600 °C		
	$D_{MM} / (cm^2/s)$	$D_{AM} / (cm^2/s)$	$D_{AA} / (cm^2/s)$	$D_{MM} / (cm^2/s)$	$D_{AM} / (cm^2/s)$	$D_{AA} / (cm^2/s)$
1	0,89	3,30	5,57	1,09	4,04	6,83
30	0,03	0,11	0,19	0,04	0,13	0,23
80	0,01	0,04	0,07	0,01	0,05	0,09

Marrere und Mason, Walker und Westenberg sowie Ember et al. untersuchten die Gasdiffusionskoeffizienten in den Systemen  $H_2O$ - $CO_2$ ,  $H_2O$ - $O_2$ ,  $CO$ - $O_2$  und  $CO_2$ - $O_2$  [MAR-72][WAL-60][EMB-64]. In den Diagrammen (Abbildungen 6-20 und 6-21) sind die binären Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt und den errechneten mittleren Gruppendiffusionskoeffizienten gegenübergestellt. Die binären Diffusionskoeffizienten werden bei 500 °C am besten für das System  $CO$ - $O_2$  und bei 600 °C für das System  $CO_2$ - $O_2$  durch das Stoffgruppenmodell nach Schaber wiedergegeben. Die Abweichung beträgt maximal 1 %. Die größten Abweichungen ergeben sich für das System  $H_2O$ - $O_2$ . Bei 500 °C bzw. 600 °C betragen die Abweichungen der gemessenen Diffusionskoeffizienten zu den errechneten Werten 35 bzw. 47 %. Abweichungen dieser Art wachsen mit dem Masseunterschied der Moleküle und mit dem Stoßintegral. Im System  $CO_2$ - $H_2O$  ist der Masseunterschied groß und das Stoßintegral ähnlich. Es daher mit einem kleineren Fehler als 35 % zu rechnen. Kleine Abweichungen wurden für das System  $CO$ - $O_2$  und  $CO_2$ - $O_2$  kalkuliert. Die für 600 °C mit Hilfe der Methode nach Schaber berechneten Gruppendiffusionskoeffizienten  $D_{MM}$  liegen im extrapolierten Bereich der binären Diffusionskoeffizienten für  $H_2O$ - $CO_2$  (Abbildung 6-21).

Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann erwartungsgemäß festgestellt werden, dass die Diffusion im Gas wesentlich schneller ist als die Diffusion von Eisen im Oxid. Demzufolge ist das Gasangebot an der Grenzfläche Gas-Oxid kein begrenzender Schritt der Reaktion und ein lineares Korrosionsmodell ist aus diesem Grund nicht zu erwarten (Kapitel 2.1.1).

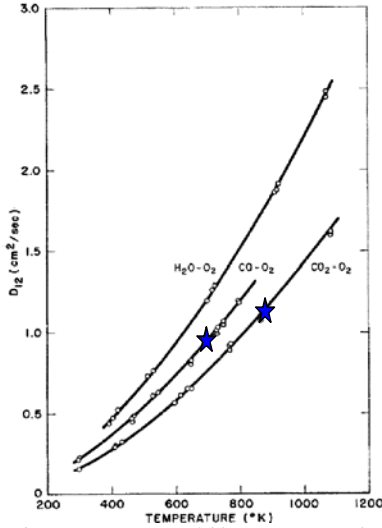


Abbildung 6-20: Binäre Diffusionskoeffizienten in den Systemen  $H_2O-O_2$ ,  $CO-O_2$  und  $CO_2-O_2$  [WAL-60]. Eingezeichnet sind die berechneten binären Diffusionskoeffizienten.

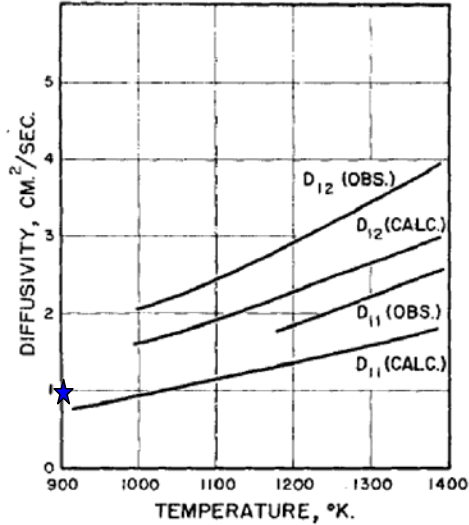


Abbildung 6-21: Selbstdiffusionskoeffizienten und binärer Diffusionskoeffizient im System  $H_2O-CO_2$  [EMB-64].

### 6.5.4 Stoßrate der Moleküle mit der Oxidoberfläche

Die Molekülzahl, welche auf die Oxidschichtoberfläche trifft und zur Reaktion effektiv zur Verfügung steht, kann geschwindigkeitsbestimmend für die Kinetik der Oxidschichtbildung sein. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.2.4 wurde bis zu einem Druck von 0,13 bar das Wachstum der Oxidschichten in  $CO_2$  durch die Molekülzahl und damit den Druck der Gasmischung dominiert. Ist das Molekülangebot an der Oberfläche kleiner als die Diffusionskonstanten aller korrosiven Stoffe durch das Oxid, bestimmt das Molekülangebot das Wachstum der Oxidschichten. Ist sie wesentlich größer als die durch Diffusion an die Oberfläche transportierten Ionen, wird das Oxidschichtwachstum durch den Transport im Oxid festgelegt.

Für die Berechnungen des Angebotes bzw. der Stoßrate auf die Rohroberfläche wurde das Rohr in 1 cm lange Segmente unterteilt, in denen die Temperatur als konstant angenommen wurde (Anhang H). Die Ergebnisse der Berechnung sind für den kleinsten und größten Rohrdurchmesser in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Trotz insgesamt mit dem Druck bei konstanter Temperatur abnehmendem Fugazitätsverhältnis  $f_{CO} / f_{CO_2}$  und  $f_{O_2} / (f_{H_2O} + f_{CO_2})$  (siehe Abbildung 6-14 und Abbildung 6-15) wird die absolute Anzahl der Moleküle pro Zeit an der Grenzfläche Oxid-Gas durch den Druck erhöht (Anhang H). Die Auftreffrate der Moleküle auf die Oxidoberfläche ist für jeden untersuchten Druck und Temperatur größer als der Diffusionskoeffizient von Eisen durch Magnetit (Berechnung in Kapitel 6.6.2). Dies begründet, dass die Stoßrate der Moleküle auf die Oxidschichtoberfläche nicht der begrenzende Schritt des Oxidschichtwachstums ist.



**Tabelle 6-2: Stossrate an der Grenzfläche Oxid-Gas in Bezug auf ein Rohrsegment mit der Länge von 1 cm.**

Druck / bar	Temperatur / °C	z / (mole/ m <sup>2</sup> )	
1	500	5,1E-05	
1	600	5,42E-5	
		di=0,008 m	di=0,048 m
30	500	8,79E-05	1,97E-02
30	600	8,60E-05	1,86E-02
80	500	2,55E-04	8,81E-02
80	600	2,40E-04	8,65E-02

### 6.5.5 Reaktionen an der Grenzfläche Gas-Oxid und Gas-Grundmaterial

In Tabelle 6-3 sind eine Reihe von Reaktionen aufgelistet, die zeigen, dass Eisen mit H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zu Oxiden reagieren können.  $\alpha$ -Eisen ist in der Lage an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial direkt zu reagieren, wenn die korrosiven Stoffe über Poren und Kanäle Zutritt bis zur Grenzfläche Oxid-Grundmaterial haben (Modell 2). In den Reaktionen ist berücksichtigt, dass sich die Oxide durch Korrosion in eine höhere Oxidationsstufe mit höherem Sauerstoffanteil überführen lassen. Die Berechnungen wurden für die häufigsten Korrosionsprodukten Wüstit, Magnetit und Hämatit durchgeführt, um prinzipielle Zusammenhänge zwischen Temperatur, Druck auf das Oxidschichtwachstum zu zeigen. Für jede Reaktion wurde die Freie Enthalpie bei 600 °C für einen Druck von 1 und 80 bar mit dem Programm FactSage (Version 5.5) errechnet und das Massenwirkungsgesetz aufgestellt. Der Einfluss der Temperatur wird im Intervall von 300 bis 800 °C in den Abbildungen 6-22 bis 6-27 veranschaulicht. Mit den dargestellten Daten lassen sich die Einflüsse von Temperatur und Druck voneinander separieren.

Aus dem direkten Vergleich der Freien Enthalpien bei 1 und 80 bar Druck ist ableitbar, dass eine Erhöhung des Druckes alle aufgelisteten Reaktionen begünstigt. Ist  $\Delta G$  kleiner als Null, können chemische Reaktionen spontan ablaufen. Bei Werten oberhalb von Null kann die Reaktion nur durch Zufuhr von Arbeit erzwungen werden [RIE-90].

Die Reaktionen zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gleichungen 3, 5, 8, 10, 15, 20) verlaufen generell unter positiven Freien Enthalpien, so dass dessen Bildung energetisch ungünstig ist. Für die Reaktionen 13 und 18 ist eine Triebkraft vorhanden, die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spontan entstehen lässt. Da die Sauerstoff fugazität größer als der Zersetzungspartialdruck von Hämatit ist, wird durch das Gasgemisch genügend Sauerstoff zur Hämatitbildung bereitgestellt. In den Versuchen wurde für die Stähle *13CrMo44*, *T24* und *X20CrMoV12-1* Hämatit an der Grenzfläche Gas-Oxid nachgewiesen. In den Schliffrufen der Stähle *T92* und *VM12 SHC* wurden mehrfach Bruchstücke aus Hämatit im Epoxidharz und an der Grenzfläche Gas-Oxid beobachtet. Nach Meinung des Autors ist der fehlende Hämatit auf den Stählen *T92* und *VM12* bei erhöhtem Prozessdruck auf Abplatzungen zurückzuführen. Weitere Gründe für die Abwesenheit von Hämatit könnten durch die Verringerung der Sauerstoff fugazität infolge der Wasserstoffproduktion während der Oxidschichtbildung [QUA-05], Buckling [BIR-06] oder durch Porenagglomeration mit anschließendem Abplatzen an der Grenzfläche Hämatit/Magnetit oder im Magnetit gegeben sein. Des Weiteren erzeugt die Umwandlung von Maghemit in Hämatit Spannungen, die zum Abplatzen des Oxids führen könnte.

Die Bildung von FeO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Kontakt mit H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> sind begünstigt, wenn H<sub>2</sub>, CO und C entstehen (Gleichungen 1, 2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 16, 17, 18). Unterhalb 575 °C sind gemäß den Abbildungen 6-22 bis 6-27 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und oberhalb von 575 °C FeO stabil.

Diese Berechnung steht im Gegensatz zu den Befunden in Kapitel 4.1.5, wo FeO auch bei 550 °C stabil war. Gemäß Punge-Witteler kann sich FeO auch bei geringeren Temperaturen bilden, wenn der Nonvarianzpunkt im System Fe-O infolge von Legierungselementen zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird [PUN-88]. Aus den vorliegenden Verläufen der Freien Enthalpien (Abbildung 6-226-22 bis 6-27) ergibt sich, dass die Bildung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bzw. FeO bis 690 °C dann favorisiert ist, wenn dabei Kohlenstoff entsteht. Aus der temperaturabhängigen Auftragung von ΔG lässt sich ableiten, dass im vorliegenden Korrosionsprozess eine Aufkohlung sowohl durch CO<sub>2</sub> als auch durch CO erreicht werden kann. Die Reaktionen 11, 12, 16, 17, setzen voraus, dass CO<sub>2</sub> über Poren

**Tabelle 6-3: Chemische Teilreaktionen während des Korrosionsprozesses.**

Nr	Reaktion	ΔG bei 600 °C		K	Druckabhängigkeit von K
		1bar	80bar		
	bezogen auf 1 mol H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO				
1	$Fe + H_2O \leftrightarrow FeO + H_2$	-8240	-40052	$K = \frac{f_{H_2}}{f_{H_2O}}$	nein
2	$\frac{3}{4}Fe + H_2O \leftrightarrow \frac{1}{4}Fe_3O_4 + H_2$	-8274	-40087		nein
3	$\frac{2}{3}Fe + H_2O \leftrightarrow \frac{1}{3}Fe_2O_3 + H_2$	1509	1552		nein
4	$3FeO + H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + H_2$	-5655	-37468		nein
5	$2Fe_3O_4 + H_2O \leftrightarrow 3Fe_2O_3 + H_2$	74332	42519		nein
6	$Fe + CO_2 \leftrightarrow FeO + CO$	-1015	-32828	$K = \frac{f_{CO}}{f_{CO_2}}$	nein
7	$\frac{3}{4}Fe + CO_2 \leftrightarrow \frac{1}{4}Fe_3O_4 + CO$	-1050	-32863		nein
8	$\frac{2}{3}Fe + CO_2 \leftrightarrow \frac{1}{3}Fe_2O_3 + CO$	8734	8776		nein
9	$3FeO + CO_2 \leftrightarrow Fe_3O_4 + CO$	1569	-30244		nein
10	$2Fe_3O_4 + CO_2 \leftrightarrow 3Fe_2O_3 + CO$	81556	49743		nein
11	$2Fe + CO_2 \leftrightarrow 2FeO + C$	-19779	-51592	$K = \frac{a_C}{f_{CO_2}}$	ja
12	$\frac{2}{3}Fe + CO_2 \leftrightarrow \frac{1}{2}Fe_3O_4 + C$	-19847	-51660		ja
13	$\frac{4}{3}Fe + CO_2 \leftrightarrow \frac{2}{3}Fe_2O_3 + C$	-281	-31967		ja
14	$6FeO + CO_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + C$	-14610	-46422		ja
15	$4Fe_3O_4 + CO_2 \rightarrow 6Fe_2O_3 + C$	145364	113552		ja
16	$Fe + CO \rightarrow FeO + C$	-18763	-50576	$K = \frac{a_C}{f_{CO}}$	ja
17	$\frac{3}{4}Fe + CO \rightarrow \frac{1}{4}Fe_3O_4 + C$	-18177	-49930		ja
18	$\frac{2}{3}Fe + CO \rightarrow \frac{1}{3}Fe_2O_3 + C$	-9014	-40743		ja
19	$3FeO + CO \rightarrow Fe_3O_4 + C$	-16179	-47992		ja
20	$2Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3Fe_2O_3 + C$	63808	31996		ja
21	$Fe + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow FeO(OH) + \frac{1}{2}H_2$	-157517	-189330	$K = \frac{f_{H_2}^{0,5}}{f_{H_2O} \cdot f_{O_2}^{0,5}}$	ja
22	$\frac{1}{2}Fe + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}FeO(OH) + \frac{3}{4}H_2$	21018	-10795	$K = \frac{f_{H_2}^{0,75}}{f_{H_2O}}$	ja

und Kanäle bzw. CO über Poren, Kanäle und Diffusion bis zum Grundmaterial vordringen können. Die Modellannahmen in Kapitel 6.4 werden durch diese Tatsachen untermauert. Die Umsetzung von Eisen mit CO<sub>2</sub> zu Oxid und CO ist erst oberhalb von 690 °C energetisch sinnvoll (Abbildungen 6-22 bis 6-27).

Reagiert reines Eisen mit Wasser und Sauerstoff (Gleichung 21), so wird bevorzugt Goethit unter dem hier höchsten Energiegewinn gebildet, wie es auch nachgewiesen wurde (Kapitel 4.1.5). Die Rechnungen in Kapitel 6.5.1 belegen, dass Sauerstoff im System mit einer Druckabhängigkeit vorhanden ist.

In Tabelle 6-3 sind die Gleichungen 9 und 22 aufgeführt, welche einen Beitrag zum druckabhängigen Wachstum der Oxidschichten unter entsprechenden Sauerstoffanteil leisten können. Bei 1 bar Druck sind die Reaktionen 9 und 22 aufgrund der positiven Freien Enthalpien nicht begünstigt. In Gleichung 9 wird Wüstit mit CO<sub>2</sub> zu Magnetit und CO umgesetzt und in Gleichung 22 erfolgt die Reaktion von Eisen mit Wasserdampf zu Goethit und Wasserstoff. Erst mit einer Erhöhung des Druckes wird die Reaktion spontan ( $\Delta G$  negativ) ablaufen.

An die Grenzfläche Gas-Oxid (Grenzfläche I in den Abbildungen 6-5 und 6-6) transportierte Eisenionen können sich gemäß den Gleichungen 1, 2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 16, 17 und 18 zu verschiedenen Eisenoxiden umsetzen. Oberhalb von 570 °C verläuft die Umsetzung von Wüstit mit CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O zu Magnetit unter Enthalpiegewinn (Gleichung 4, 9, 14, 19). Es ist daher zu vermuten, dass sich Wüstit in der Nähe der Oberfläche in Magnetit umwandelt. An der Oberfläche generierte gasförmige Produkte (Wasserstoff und Kohlenmonoxid) können in das Gas abgeführt werden oder mit dem Sauerstoff der Gasphase rekombinieren. Die Reaktionen gemäß Gleichung 12 und 17 sind auf der Oberfläche der Oxide unwahrscheinlich, da kein Kohlenstoff in der Oxidphase oder auf den Oberflächen nachgewiesen wurde. Des Weiteren würde Kohlenstoff den Magnetit reduzieren und als CO<sub>2</sub>, CO in die Gasphase überführt werden.

Die in Tabelle 6-3 betrachteten Reaktionen sind beeinflussbar durch Druck, Temperatur- und Konzentrationsänderungen. Durch eine Erhöhung des Gesamtdruckes wird die Gleichgewichtslage zu Gunsten der Produkte verschoben, wenn sich dabei die Molzahl verringert (Prinzip des kleinsten Zwanges). Verändert sich die Molzahl nicht, hat der Druck über die Verringerung von  $\Delta G$  Einfluss auf die Gleichgewichtslagen der chemischen Reaktionen. Gleichungen 1 bis 10 zeigen keine direkte Druckabhängigkeit, da die gasförmigen Edukte und Produkte zu gleichen Anteilen gebildet werden. Die genannten Reaktionsgleichungen zeigen eine Abhängigkeit von der Konzentration. Die gasförmigen Reaktionsprodukte H<sub>2</sub> und CO können durch das fließende Gas abtransportiert, H<sub>2</sub> im Stahl gelöst (Gleichung 1-5) oder CO durch die Boudouardreaktion in CO<sub>2</sub> und C umgesetzt werden. Durch die genannten Prozesse verringert sich die Konzentration der Produkte und die Gleichgewichtslage wird in Richtung der Produkte verschoben. Entsprechend den Beeinflussungsmöglichkeiten des Gleichgewichts, werden neue Produkte solange generiert bis sich das Gleichgewicht neu einstellt.

Die Gleichgewichtslage in den Reaktionen 11-21 lässt sich durch eine Erhöhung des Druckes direkt verändern, da sich  $\Delta G$  selbst verkleinert und sich die Molzahl bei der Umsetzung zu Produkten ändert. Die Reaktionen 11-21 sind wie in Tabelle 6-3 durch die Massenwirkungsgesetze gezeigt, abhängig von der reziproken Fugazität CO<sub>2</sub>, CO bzw. H<sub>2</sub>O und damit abhängig vom Gesamtdruck  $p$ . Mit  $p_i = p \cdot N_i$  lassen sich die Gleichungen verallgemeinern:

$$K = \frac{a_c}{f_{CO_2}} = \frac{1}{p} \cdot \frac{a_c}{N_{CO_2}}$$

$$K = \frac{a_c}{f_{CO}} = \frac{1}{p} \cdot \frac{a_c}{N_{CO}} \quad 46$$

$$K = \frac{f_{H_2}^{0,5}}{f_{H_2O} f_{O_2}} = \frac{1}{p} \cdot \frac{N_{H_2}^{0,5}}{N_{H_2O} N_{O_2}^{0,5}} \quad 47$$

$$K = \frac{f_{H_2}^{0,75}}{f_{H_2O}} = \frac{1}{p^{0,25}} \cdot \frac{N_{H_2}^{0,75}}{N_{H_2O}} \quad 48$$

mit  $N_i$

Molfraction der Komponente  $i$

Bei konstanter Temperatur ist  $K$  und damit der Quotient auf der rechten Seite in den Gleichungen 11 bis 14 konstant [RIE-90]. Eine Erhöhung des Gesamtdrucks im System bei konstanter Temperatur bewirkt eine Erhöhung der Aktivität des Kohlenstoffs, wenn das kohlenstoffhaltige Gas mit Eisen in Berührung kommt, d.h. direkten Kontakt mit dem Grundmaterial hat (Kapitel 6.5.2). Es ist daher theoretisch ableitbar, dass eine Druckerhöhung die Aufkohlung durch die Vergrößerung der Kohlenstoffaktivität und die Verschiebung der Gleichgewichtslage ( $\Delta G$ , Konzentrationsänderung) steigert. Diese Betrachtung steht nicht im Widerspruch zu den Beobachtungen in Kapitel 4.3.

Eine ähnliche Situation stellt sich für die Korrosion von Eisen in Wasserdampf mit dem Reaktionsprodukt Goethit  $\alpha\text{-FeOOH}$  unter Wasserstoffentwicklung ein. Die zu den Reaktionen 21 und 22 entsprechenden Formulierungen des Massenwirkungsgesetzes zeigen, dass eine Erhöhung des Druckes die Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten der Produkte Wasserstoff und Goethit zur Folge hat. Energetisch günstiger verläuft die Reaktion zu Goethit, wenn Sauerstoff und Wasserdampf (Gleichung 21) anwesend sind. Mit Ausnahme der Gleichung 22 wird das Gleichgewicht reziprok mit der 1. Potenz des Druckes für alle vom Druck beeinflussbaren Reaktionen verschoben. Für die Reaktion 22 ist die Druckabhängigkeit geringer als in den übrigen Reaktionen.

Eine Anhebung der Temperatur vergrößert die Aufkohlung infolge der Konzentrationsänderung über vermehrte Diffusion.

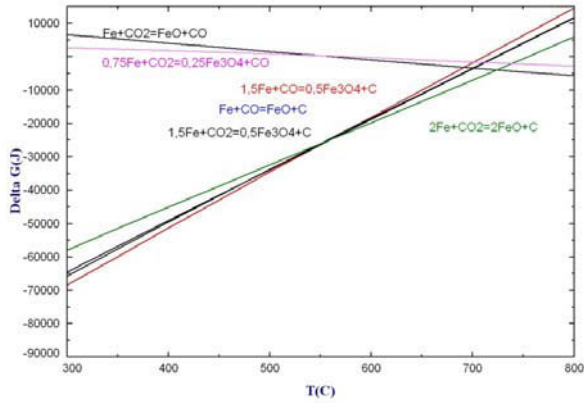


Abbildung 6-22: Enthalpieverlauf bei der Reaktion von Eisen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  bei 1 bar Druck.

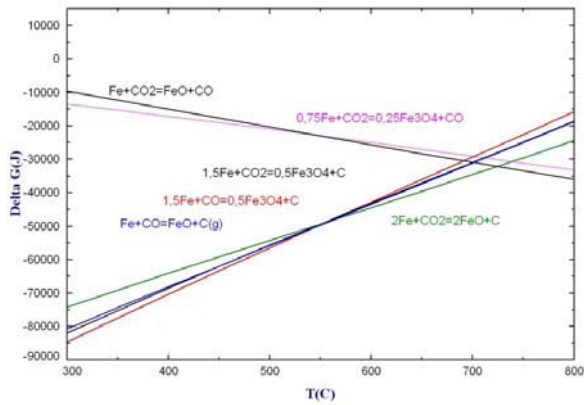


Abbildung 6-23: Enthalpieverlauf bei der Reaktion von Eisen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  bei 30 bar Druck.

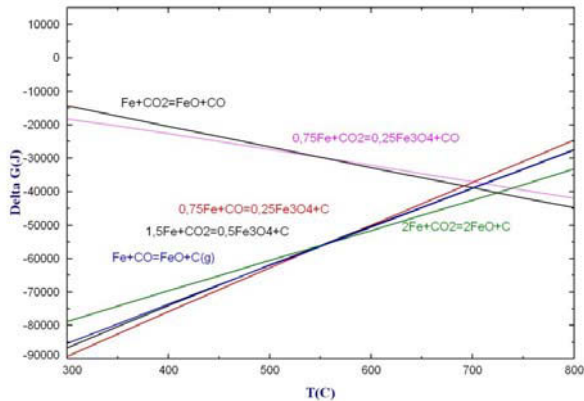


Abbildung 6-24: Enthalpieverlauf bei der Reaktion von Eisen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  bei 80 bar Druck.

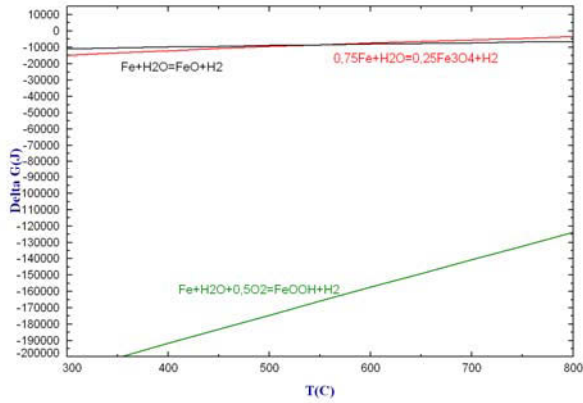


Abbildung 6-25: Enthalpieverlauf bei der Reaktion von Eisen mit Wasser bei 1 bar Druck.

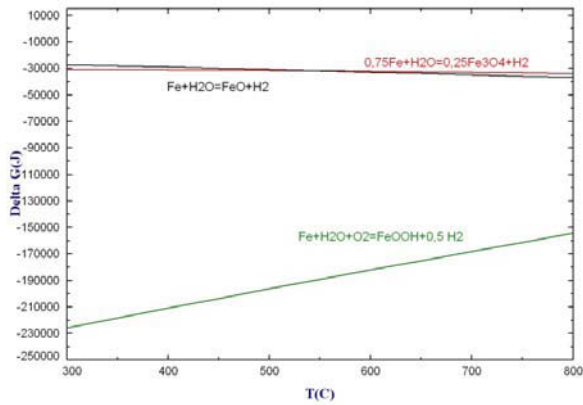


Abbildung 6-26: Enthalpieverlauf bei der Reaktion von Eisen mit Wasser bei 30 bar Druck.

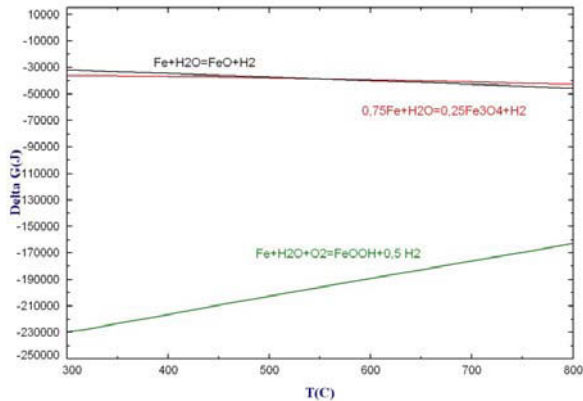


Abbildung 6-27: Enthalpieverlauf bei der Reaktion von Eisen mit Wasser bei 80 bar Druck.

## 6.6 Modell 1: Diffusionskontrolliertes Oxidschichtwachstum

Dominieren Grenzflächenreaktionen das Wachstum der Oxidschichten, werden lineare Wachstumsgesetze beobachtet (Kapitel 2.1.1). Gemäß Pettit et al. spielt bei der Korrosion in CO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären die Adsorption von CO<sub>2</sub> an der Oxidoberfläche und die Dissoziation von CO<sub>2</sub> dann eine Rolle, wenn die Schichtdicke im Temperaturbereich von 700 bis 1100 °C kleiner als 100 µm ist [PET-64]. Bei 500 °C wurden auf höher legierten Stählen sowie auf reinem Eisen parabolisch wachsende Oxidschichten beobachtet [SUR- 73] (Kapitel 2.2.4). In wasserdampfhaltigen Atmosphären wurde über dem gesamten Temperaturbereich generell diffusionskontrolliertes Wachstum dokumentiert (Kapitel 2.2.2).

Von den Wachstumskurven in Kapitel 4.2.3 wurde abgeleitet, dass das Oxidschichtwachstum auf den untersuchten Stählen *T24*, *T92*, *X20CrMoV12-1* und *VM12 SHC* im Temperaturbereich von 500 bis 650 °C nicht durch Grenzflächenreaktionen bestimmt wird. Das Oxidschichtwachstum wird als parabolisch interpretiert, was auf ein diffusionskontrolliertes Oxidschichtwachstum hinweist. Für den *13CrMo44* ist ein parabolisches Wachstum mit Inkubationszeit zu erwarten. Die Inkubationszeit liegt im Bereich zwischen 125 und 250 h für einen Gasdruck von 80 bar und ist mit der Bildung der Duplexschicht Fe<sub>3</sub>C/FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verbunden. Für 1 bar Druck wurde aufgrund der fehlenden Duplexschicht keine Inkubationszeit beobachtet und die Schichten wachsen ebenfalls parabolisch.

### 6.6.1 Parabolische Wachstumsraten

Unter der Voraussetzung, dass die Ionen über Volumendiffusion innerhalb der Oxidschicht transportiert werden, erfolgt das zeitliche Wachstum der Oxidschichten parabolisch und kann mit Hilfe von Gleichung 3 (Kapitel 2.1.2) beschrieben werden:

$$x^2 = 2k_p t$$

Entsprechend der Theorie von Wagner, lässt sich die parabolische Wachstumskonstante  $k_p$  unter Kenntnis der Diffusionskoeffizienten für Eisen  $D_{Fe^{2+}}^0$  und Sauerstoff  $D_{O^{2-}}^0$  und des Sauerstoffangebotes berechnen (2.1.2). Es wurde weiterhin vorausgesetzt, dass die Reaktionen an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial (Abbildung 6-5, Grenzfläche I in den Abbildungen 6-7 und 6-8) vollständig ablaufen. Damit ist die Sauerstoffaktivität  $a_{O_2}''$  (entspricht dem Zersetzungspartialdruck des Oxids) verschwindend gering. Aufgrund der folgenden Zusammenhänge wird  $a_{O_2}''$  mit Null approximiert:

$$\begin{aligned} (f' - a_{O_2}'') &= f' \left( 1 - \frac{a_{O_2}''}{f'} \right) \\ \left( 1 - \frac{a_{O_2}''}{f'} \right) &= \left( 1 - \frac{10^{-25}}{10^{-9}} \right) = (1 - 10^{-16}) \approx 1 \\ (f' - a_{O_2}'') &\approx f' \end{aligned}$$

$f'$

Fugazität von Sauerstoff in der Gasmischung

$a_{O_2}''$

Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche Oxid-Metall

Dann lässt sich die Konstante  $k_p$  wie folgt berechnen (Kapitel 2.1.2):

$$k_p = \frac{3}{4} \left( D_{O^{2-}}^0 \cdot f_{O_2}^{*\frac{2}{3}} + D_{Fe^{2+}}^0 \cdot f_{O_2}^{*\frac{2}{3}} \right) \quad 49$$

Die Oxidschichten auf dem untersuchten niedrig legierten Stahl *13CrMo44* sind hauptsächlich aus Magnetit bzw. Wüstit aufgebaut, durch welche Ionen bzw. korrosive Stoffe transportiert werden (Kapitel 4.1 und 5). Für die Berechnung der parabolischen Wachstumskonstanten wurde unterhalb 575 °C Magnetit und oberhalb 575 °C ein zweischichtiges Oxid aus Wüstit und Magnetit angesetzt. Die Wirkung von geringen Chromzusätzen in den niedrig legierten Stählen (*13CrMo44* und *T24*) von 1 und 2,4 Masse-% und deren Wirkung auf das Oxidschichtwachstum wurde vernachlässigt, da sich die Korrosionsraten nur geringfügig verändern (Kapitel 2.2.1).

In den Korrosionsschichten der höher legierten 9-12 % Cr-Stähle liegen chromreicher Magnetit (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nebeneinander vor (Kapitel 4.1). Für die Modellierung der parabolischen Wachstumsraten wurden die Diffusionskoeffizienten der Eisenionen und Sauerstoffionen in Magnetit und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> genutzt. Die Schutzwirkung der Oxidschichten auf den in dieser Arbeit untersuchten Stählen beruht auf der Phase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, in der die Diffusion von Ionen gegenüber der Diffusion der Ionen in Magnetit reduziert ist (Kapitel 2.4.1 und 2.4.2).

Kennt man die Volumendiffusionskoeffizienten  $D_V$  von Eisen- und Sauerstoffionen in Magnetit und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sowie den Volumenanteil FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lassen sich effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_V^*$  für Eisen- bzw. Sauerstoffionen definieren. Eingesetzt in Gleichung 5 kann das parabolische Oxidschichtwachstum in zweiphasigen Oxidschichten berechnet werden (Kapitel 2.1.2).

Die Oxidschichten auf allen untersuchten Stählen sind polykristallin, sodass ein Transport der Ionen über Volumen- und Korngrenzendiffusion stattfindet (Kapitel 2.4.3). Sowohl für die niedrig als auch für die höher legierten Stähle wird der Einfluss der Korngrenzendiffusion auf das parabolische Oxidschichtwachstum mit Hilfe von effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  und  $D_{eff}^*$  angegeben. Die Bezeichnung der Diffusionskonstanten ist in Tabelle 6-4 zusammengefasst.

**Tabelle 6-4: Bezeichnung und Bedeutung der Diffusionskoeffizienten.**

Diffusionskoeffizient	Bedeutung	Ergebnis der Berechnung
$D_V$	Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente i (Fe, O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) im Volumen	$k_p$
$D_V^*$	Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente i (Fe, O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) im Volumen eines zweiphasigen Oxids (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> und FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	$k_p^*$
$D_{eff}$	Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente i (Fe, O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) infolge von Volumen- und Korngrenzendiffusion	$k_{p,eff}$
$D_{eff}^*$	Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente i (Fe, O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) infolge von Volumen- und Korngrenzendiffusion in einem zweiphasigen Oxid (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> und FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	$k_{p,eff}^*$



## 6.6.2 Diffusionskoeffizienten in Magnetit und Wüstit

Die Diffusionskoeffizienten in Magnetit bzw. Wüstit über Volumen- sowie Volumen- und Korngrenzendiffusion  $D_V$  und  $D_{eff}$  wurden in Abhängigkeit von der Temperatur mit den in Kapitel 2.4.1 und 2.4.3 angegebenen Gleichungen 9-15 abgeschätzt. Als Sauerstoffugazität wurden die Daten in Kapitel 6.5.1 genutzt (Vgl. Abbildung 6-12). Da die Korngröße über die Oxidschichtdicke und mit der Zeit variiert, wurde der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  für eine Korngröße von 1, 5 und 10  $\mu\text{m}$  und für eine Korngrenzenweite von 0,5 nm [BER-03] gemäß Kapitel 2.4.3 kalkuliert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6-5, 6-6 und 6-7 zusammengefasst. Die Diffusionskoeffizienten von Eisen in Magnetit und die Fehlstellenkonzentration in Magnetit sind von der Sauerstoffugazität der Gasmischung und der Temperatur abhängig [DIE-87] (Kapitel 2.4.1). Da die Sauerstoffugazität nach Kapitel 6.5.1 eine Funktion der Temperatur und des Druckes der

**Tabelle 6-5: Diffusionskoeffizienten von Eisen im Magnetit für Volumendiffusion und Volumen- und Korngrenzendiffusion mit einer Korngröße d von 1  $\mu\text{m}$ .**

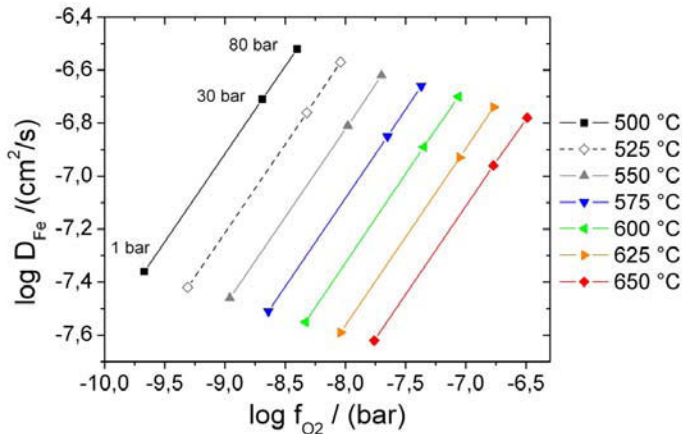
T / °C	$D_V$ (Fe) / (cm <sup>2</sup> /s)			$D_{eff}$ (Fe) / (cm <sup>2</sup> /s) (d=1 $\mu\text{m}$ )		
	1 bar	30 bar	80 bar	1 bar	30 bar	80 bar
500	4,33E-08	1,96E-07	3,03E-07	6,53E-06	2,96E-05	4,58E-05
525	3,83E-08	1,74E-07	2,69E-07	5,79E-06	2,62E-05	4,06E-05
550	3,43E-08	1,55E-07	2,40E-07	5,18E-06	2,35E-05	3,63E-05
575	3,10E-08	1,40E-07	2,17E-07	4,68E-06	2,12E-05	3,28E-05
600	2,82E-08	1,28E-07	1,98E-07	4,26E-06	1,93E-05	2,99E-05
625	2,59E-08	1,17E-07	1,82E-07	3,91E-06	1,77E-05	2,74E-05
650	2,39E-08	1,09E-07	1,68E-07	3,62E-06	1,64E-05	2,53E-05

**Tabelle 6-6: Diffusionskoeffizienten von Eisen im Magnetit für Volumen- und Korngrenzendiffusion mit einer Korngröße d von 5  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ .**

T / °C	$D_{eff}$ (Fe) / (cm <sup>2</sup> /s) (d=5 $\mu\text{m}$ )			$D_{eff}$ (Fe) / (cm <sup>2</sup> /s) (d=10 $\mu\text{m}$ )		
	1 bar	30 bar	80 bar	1 bar	30 bar	80 bar
500	1,34E-06	6,08E-06	9,40E-06	6,92E-07	3,14E-06	4,85E-06
525	1,19E-06	5,39E-06	8,33E-06	6,13E-07	2,78E-06	4,30E-06
550	1,06E-06	4,82E-06	7,45E-06	5,49E-07	2,49E-06	3,85E-06
575	9,61E-07	4,36E-06	6,73E-06	4,96E-07	2,25E-06	3,48E-06
600	8,75E-07	3,97E-06	6,14E-06	4,52E-07	2,05E-06	3,17E-06
625	8,03E-07	3,64E-06	5,63E-06	4,15E-07	1,88E-06	2,91E-06
650	7,42E-07	3,37E-06	5,20E-06	3,83E-07	1,74E-06	2,69E-06

**Tabelle 6-7: Diffusionskoeffizienten von Eisen in Wüstit für Volumendiffusion und Volumen- und Korngrenzendiffusion mit einer Korngröße d von 1  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ .**

T / °C	$D_V$ (Fe) / (cm <sup>2</sup> /s)		$D_{eff}$ (Fe) / (cm <sup>2</sup> /s)		
			1 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
500	4,20E-11	6,34E-09	1,30E-09	6,72E-10	
525	7,65E-11	1,15E-08	2,37E-09	1,22E-09	
550	1,34E-10	2,03E-08	4,16E-09	2,15E-09	
575	2,28E-10	3,44E-08	7,07E-09	3,65E-09	
600	3,76E-10	5,68E-08	1,17E-08	6,02E-09	
625	6,03E-10	9,10E-08	1,87E-08	9,64E-09	
650	9,41E-10	1,42E-07	2,92E-08	1,51E-08	



**Abbildung 6-28: Volumendiffusionskoeffizienten in Magnetit in Abhängigkeit von der berechneten Sauerstoffugazität (Vgl. Abbildung 6-12).**

Gasmischung ist, sind auch die Diffusionskoeffizienten in Magnetit vom Gesamtdruck der Gasmischung abhängig. Mit steigendem Druck nimmt die Sauerstoffugazität in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  zu, weshalb sich auch die Diffusionskoeffizienten in Magnetit mit wachsendem Gasdruck vergrößern. Die Änderung der Sauerstoffugazität um eine Größenordnung ergibt bei konstanter Temperatur die Änderung des Diffusionskoeffizienten um eine Größenordnung (Abbildung 6-28). Die numerischen Diffusionskoeffizienten in Magnetit sind in Tabelle 6-5 dargestellt. Eine Temperaturerhöhung von 500 auf 650 °C verringert den Diffusionskoeffizienten auf die Hälfte des Diffusionskoeffizienten bei 500 °C. Eine Druckerhöhung von 1 auf 80 bar verdoppelt den Diffusionskoeffizienten.

### 6.6.3 Diffusionskoeffizienten in Gemischen aus $\text{Fe}_3\text{O}_4$ und $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Die Wirkung unterschiedlicher Volumenanteile von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  auf das Oxidschichtwachstum ist durch die Berechnung von effektiven Diffusionskoeffizienten möglich. Die Kalkulation der effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_V^*$  und  $D_{eff}^*$  in einem Oxidgemisch aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  wurde mit der in Kapitel 2.4.6 beschriebenen Mischungstheorie durchgeführt. Ein Beispiel für die Berechnung ist in Anhang E gegeben.

Aufgrund der Untersuchungen von Gilewicz-Wolter et al. (Kapitel 2.4.2) wird die Diffusion in  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  im Temperaturintervall 500-650 °C 6 Größenordnungen kleiner angesetzt als in Magnetit (Tabelle 6-6). Als Volumenanteil  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  wird der in Kapitel 4.1.4 bestimmte effektive Volumenanteil des Spinells genutzt, da dieser die Verringerung des Diffusionsquerschnittes infolge der Anordnung der Phase bzw. hohem Chromgehalt der Legierung bereits enthält. Um die Wirkung des  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Anteils systematisch zu beschreiben, wurde der Volumenanteil schrittweise zwischen 1 und 98 % variiert (Tabelle 6-8). Unter der Voraussetzung von kugeligen Ausscheidungen wurden die effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_V^*$  und  $D_{eff}^*$  in einem Gemisch aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  berechnet.

Der Einfluss der Korngrenzendiffusion auf den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}^*$

wurde für eine Korngröße von 1 µm kalkuliert. Die Ergebnisse sind exemplarisch für einen Druck von 30 bar in den Tabellen 6-8 und 6-9 zusammengefasst.

**Tabelle 6-8: effektive Volumendiffusionskoeffizienten  $D_V^*$  bei 30 bar Druck.**

Temperatur / °C Spinellanteil	500	550	575	600	625	650
1	1,93E-07	1,53E-07	1,38E-07	1,26E-07	1,15E-07	1,07E-07
5	1,82E-07	1,44E-07	1,30E-07	1,19E-07	1,08E-07	1,01E-07
10	1,67E-07	1,32E-07	1,20E-07	1,09E-07	9,99E-08	9,31E-08
20	1,40E-07	1,11E-07	1,00E-07	9,16E-08	8,37E-08	7,80E-08
30	1,15E-07	9,08E-08	8,20E-08	7,50E-08	6,85E-08	6,39E-08
50	6,93E-08	5,48E-08	4,95E-08	4,53E-08	4,32E-08	3,85E-08
60	4,96E-08	3,92E-08	3,54E-08	3,24E-08	2,96E-08	2,76E-08
70	3,22E-08	2,55E-08	2,30E-08	2,10E-08	1,92E-08	1,79E-08
80	1,75E-08	1,39E-08	1,25E-08	1,15E-08	1,05E-08	9,75E-09
85	1,14E-08	9,01E-09	8,14E-09	7,44E-09	6,80E-09	6,33E-09
90	6,22E-09	4,92E-09	4,44E-09	4,06E-09	3,71E-09	3,46E-09
95	2,17E-09	1,71E-09	1,55E-09	1,42E-09	1,29E-09	1,21E-09
98	5,42E-10	4,29E-10	3,87E-10	3,54E-10	3,24E-10	3,02E-10

**Tabelle 6-9: effektive Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}^*$  für Volumen- und Korngrenzendiffusion bei 30 bar Druck und 1µm Korngröße.**

Temperatur / °C Spinellanteil	500	550	575	600	625	650
1	2,92E-05	2,32E-05	2,09E-05	1,90E-05	1,74E-05	1,62E-05
5	2,74E-05	2,18E-05	1,96E-05	1,79E-05	1,64E-05	1,52E-05
10	2,53E-05	2,01E-05	1,81E-05	1,65E-05	1,51E-05	1,40E-05
20	2,12E-05	1,68E-05	1,52E-05	1,38E-05	1,27E-05	1,17E-05
30	1,73E-05	1,38E-05	1,24E-05	1,13E-05	1,04E-05	9,61E-06
50	1,05E-05	8,31E-06	7,50E-06	6,83E-06	6,26E-06	5,80E-06
60	7,49E-06	5,95E-06	5,37E-06	4,89E-06	4,48E-06	4,15E-06
70	4,86E-06	3,87E-06	3,49E-06	3,17E-06	2,91E-06	2,70E-06
80	2,65E-06	2,11E-06	1,90E-06	1,73E-06	1,59E-06	1,47E-06
85	1,72E-06	1,37E-06	1,24E-06	1,12E-06	1,03E-06	9,55E-07
90	9,43E-07	7,49E-07	6,76E-07	6,15E-07	5,64E-07	5,23E-07
95	3,32E-07	2,64E-07	2,38E-07	2,16E-07	1,98E-07	1,84E-07
98	8,64E-07	6,86E-08	6,19E-08	5,64E-08	5,17E-08	4,79E-08

## 6.6.4 Berechnung von parabolische Wachstumskonstanten

### 6.6.4.1 Niedrig legierte Stähle

Für die Berechnung von  $k_p$  mit Hilfe der Gleichung 3 in Kapitel 2.1.2 wurden die Diffusionskoeffizienten für Volumendiffusion genutzt, die in Kapitel 6.6.2 in Abhängigkeit von der Sauerstoffgugazität veranschlagt wurden. Ein Beispiel zur Berechnung der parabolischen Wachstumskonstanten ist in Anhang F dargestellt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6-29 bis 6-31 für den Temperaturbereich von 500 bis 650 °C für einen Gasdruck von 1, 30 und 80 bar grafisch vorgestellt. Die Resultate beziehen sich auf die Oxidschichten, die aus Magnetit und Wüstit aufgebaut sind. Unterhalb von 575 °C wurde von einem einschichtigen Oxid Magnetit bzw. Wüstit ausgegangen. Wüstit wurde außerhalb seines Stabilitätsbereiches bei Temperaturen von 550 °C nachgewiesen (Kapitel 4.1.5). Oberhalb von 575 °C wurde angenommen, dass ein zweischichtiges Oxid aus Magnetit und

Wüstit vorliegt. Um den Einfluss der Korngrenzendiffusion auf die parabolischen Wachstumskonstanten  $k_p$  zu charakterisieren, wurden mit den in Kapitel 6.6.2 für eine Korngröße von 1, 5 und 10  $\mu\text{m}$  kalkulierten, effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  für Wüstit und Magnetit effektive parabolische Wachstumskonstanten  $k_{p,\text{eff}}$  berechnet. Für zweischichtige Oxide wurde die Berechnung der parabolischen Konstante mit der in Kapitel 2.1.2 angegebenen Gleichung 5 durchgeführt. In Anhang G ist ein Beispiel für die Berechnung angeführt. In den Abbildungen 6-29 und 6-31 sind die nach 1000 h aus den experimentellen Daten berechneten parabolischen Wachstumskonstanten für die niedrig legierten Stähle *13CrMo44* und *T24* für Drücke von 1 bar, 30 und 80 bar vergleichend mit den Wachstumsraten dargestellt, die sich durch die Modellrechnung mittels Volumendiffusion sowie durch Volumen- und Korngrenzendiffusion in Wüstit und Magnetit aus den Diffusionskoeffizienten ergeben (Tabellen 6-5 bis 6-9). Die Korrosionsraten der niedrig legierten Stähle in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  lassen sich durch die Kombination von Volumen- und Korngrenzendiffusion als alleinige Transportmechanismen nachvollziehen. Wenn sich oberhalb von 575 °C Wüstit in den Oxidschichten bildet, steigt die Korrosionsgeschwindigkeit aufgrund der hohen Fehlstellendichte drastisch an (Kapitel

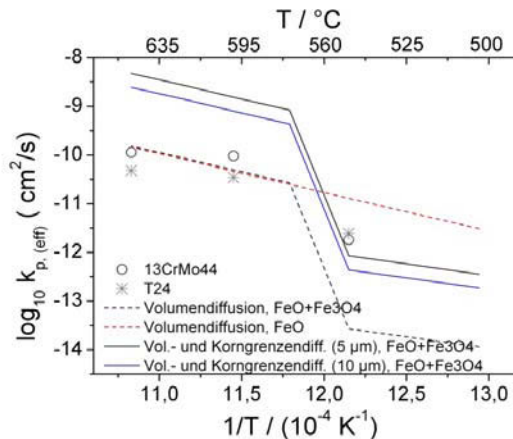


Abbildung 6-29: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 1 bar Druck  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ .

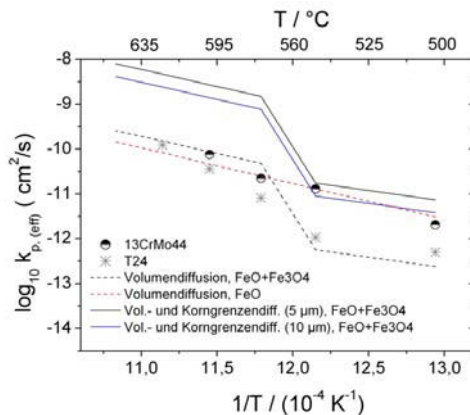
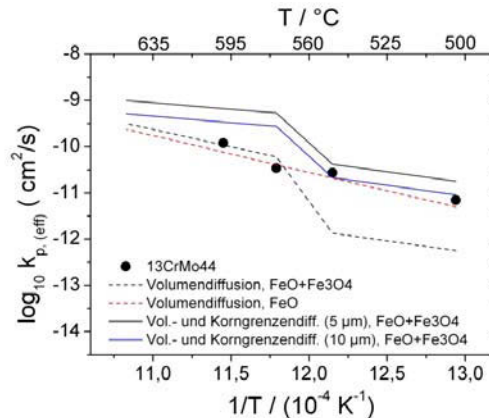


Abbildung 6-30: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 30 bar Druck  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ .



**Abbildung 6-31: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 80 bar Druck H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.**

2.2.1). Mit steigendem Druck wird der Anstieg bei 575 °C geringer, was seine Ursache in der höheren Sauerstoffugazität bei größerem Druck und damit hohen Diffusionskonstanten in Magnetit hat.

Unabhängig vom Druck, kann das Oxidschichtwachstum auf dem Stahl *13CrMo44* unterhalb von 575 °C durch Volumen- und Korngrenzendiffusion in 5-10 μm großen Körnern beschrieben werden. Körner dieser Größe sind in den Abbildungen 6-32 und 6-33 als Schicht sichtbar. Allerdings wird hier auch die Schwierigkeit einer Modellierung sichtbar. Die Magnetitschicht ist inhomogen und weist einen Schichtaufbau des Magnetits auf mit Korngrößen zwischen ca. 1,1 bis 36 μm. In zukünftigen weiter zu entwickelnden Modellierungen sollte dies berücksichtigt werden.

Bei 1 bar Druck wurde oberhalb von 575 °C (*13CrMo44*) das Ablösen der Oxidschicht vom Grundmaterial beobachtet. Die parabolischen Wachstumsraten sind deshalb beeinflusst durch den Gastransport innerhalb des Spaltes zwischen Oxid und Stahl. Bei erhöhtem Prozessdruck wurde kein Spalt zwischen Oxid und Grundmaterial analysiert und die Wachstumsraten können mit den berechneten Wachstumsraten verglichen werden.

Die parabolischen Wachstumsraten der Oxidschichten auf dem Stahl *13CrMo44*, welche unter erhöhtem Prozessdruck entstanden sind, lassen sich oberhalb von 575 °C durch Volumendiffusion in Magnetit und Wüstit und unterhalb von 575 °C durch Volumen- und Korngrenzendiffusion in Magnetit mit einer Korngröße von 10 μm wiedergeben. Von den Berechnungen lässt sich ableiten, dass das Wachstum von Oxidschichten aus Magnetit innerhalb der beiden Fallbetrachtungen (Kapitel 6.4) dominiert durch Volumen- und Korngrenzendiffusion ist. Sobald sich Wüstit in den Oxidschichten bildet, bestimmt dieses Oxid aufgrund seiner hohen Fehlstellendichte die Wachstumskinetik. Für eine genauere Analyse sollte zukünftig die Größenverteilung der Wüstit- und Magnetitkörner in die Modellierung mit einbezogen werden.

Die größeren Werte insbesondere bei 600 °C und 30 bzw. 80 bar könnten aber auch durch die Bildung der mehrphasigen Oxidschicht FeO/Fe<sub>3</sub>C/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder durch Gastransport in Poren und Kanälen erklärbar sein. Da keine Diffusionsdaten für die mehrphasige Oxidschicht vorliegen, kann der Beitrag dieser Schicht zum Gesamtwachstum nicht berechnet werden.

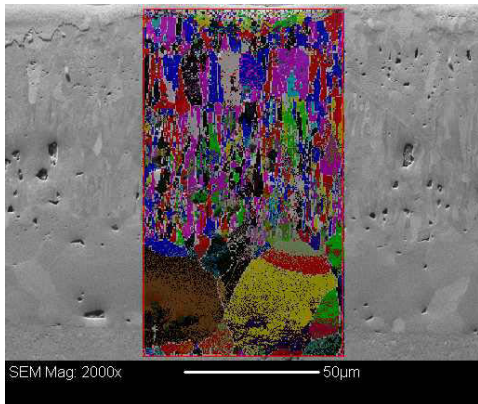


Abbildung 6-32: Aufnahme einer Magnetitschicht mit überlagertem Orientierungsverteilungsbild (13CrMo44, 600 °C, 1 bar).

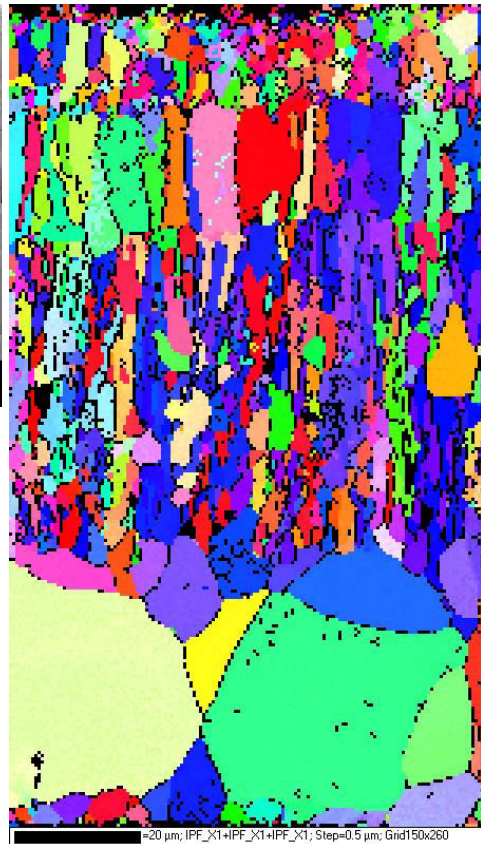
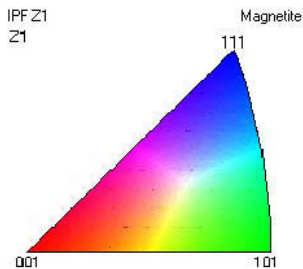


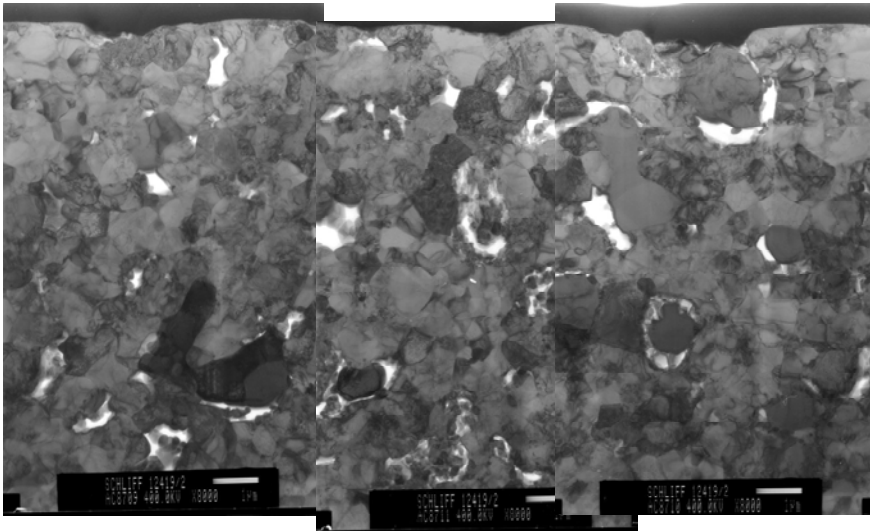
Abbildung 6-33: Orientierungsverteilungsbild von Magnetit in der Oxidschicht auf dem Stahl 13CrMo44 (600°C, 1 bar).

#### 6.6.4.2 9-12 % Cr-Stähle

Analog zu den niedrig legierten Stählen wurden die parabolischen Wachstumskonstanten für die 9-12 % Cr-Stähle errechnet, wenn der Korrosionsvorgang durch Volumendiffusion sowie durch Volumen- und Korngrenzendiffusion in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  erfolgt. Als Korngrößen wurden 1 und 5  $\mu\text{m}$  angesetzt. Diese und kleinere Körner mit einer mittleren Korngröße von 0,8  $\mu\text{m}$  bilden die innere Korrosionszone auf dem Stahl *VM12 SHC* (Abbildung 6-34). Für die Berechnung wurden die in Kapitel 6.6.3 kalkulierten Diffusionskoeffizienten und die Sauerstoffugazitäten aus Kapitel 6.5.1 genutzt. Die berechneten Wachstumskonstanten und die experimentell bestimmten Wachstumsraten sind für verschiedene Temperaturen und für einen Druck von 1, 30 und 80 bar als Funktion des  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Anteils in den Abbildungen 6-35 bis 6-37 dargestellt.

Unter der Annahme von Volumen- und Korngrenzendiffusion in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  mit einer Korngröße von  $1\ \mu\text{m}$  lassen sich analog zu den niedrig legierten Stählen die unter 1 bar Druck experimentell beobachteten parabolischen Wachstumsraten auf den 9-12 % Cr-Stählen rechnerisch wiedergegeben. Für einen Druck von 30 und 80 bar werden Abweichungen beobachtet, die nach Meinung des Autors auf Abplatzen der Oxidschichten zurückzuführen sind. Die experimentell bestimmten parabolischen Korrosionsraten liegen zwischen den Korrosionsraten, die sich aus Volumendiffusion sowie Volumen- und Korngrenzendiffusion mit einer Korngröße von  $1\ \mu\text{m}$  ergeben. Dies ist ein Resultat der gemittelten Korngröße und damit ungenauen Beschreibung der Diffusionspfade. Damit ist zumindest eine obere und untere Grenze ableitbar, die sich aus Volumendiffusion und aus der Kombination von Volumen- und Korngrenzendiffusion in  $1\ \mu\text{m}$  großen Körnern ergeben.

Die modellierten Wachstumsraten werden durch den Anteil  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in den Oxidschichten, der Korngröße und dem Sauerstoffangebot im korrosiven Gas bestimmt. Liegen hohe Anteile an  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in der Oxidschicht vor, wird das Oxidschichtwachstum effektiv verringert. Wichtig ist, dass  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in Schichtform vorliegt und eine Barriere für die fortschreitende Korrosion bildet. Wie viel Volumenanteil  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  gebildet wird, hängt, wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, von der Temperatur, dem Chromangebot und der Aufkohlung des Grundmaterials ab. Der Anteil  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  scheint durch den Gasdruck  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  beeinflussbar zu sein. Bei geringem Druck des korrosiven Gases  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  werden im Vergleich zu hohem Gasdruck prozentual weniger  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  gebildet. Dieses Verhalten ist in der Literatur nicht



**Abbildung 6-34:** TEM-Aufnahme durch die innere Korrosionszone (VM12 SHC, 250 h, 80 bar), Balken geben eine Länge von  $1\ \mu\text{m}$  wieder.

untersucht und könnte unter anderem durch die mit steigendem Druck bevorzugte innere Korrosion des Grundmaterials erklärbar sein. Werden mehr chromreiche Karbide  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  des Grundmaterials infolge der vergrößerten inneren Korrosion oxidiert, steht ebenfalls mehr Chrom für die Bildung von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  zur Verfügung. Ein höheres Angebot und eine höhere Mobilität von Chrom führt bei hohen Korrosionsraten und hohen Temperaturen letztendlich zur Bildung schützender Schichten (Kapitel 6.1).

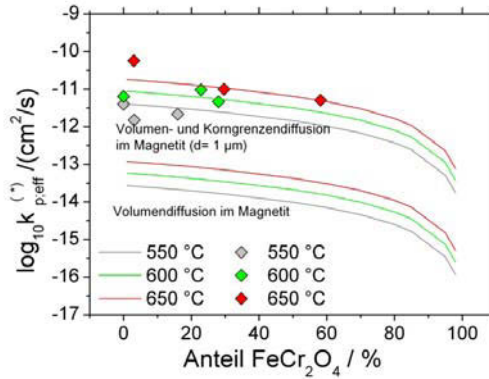


Abbildung 6-35: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 1 bar Druck H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

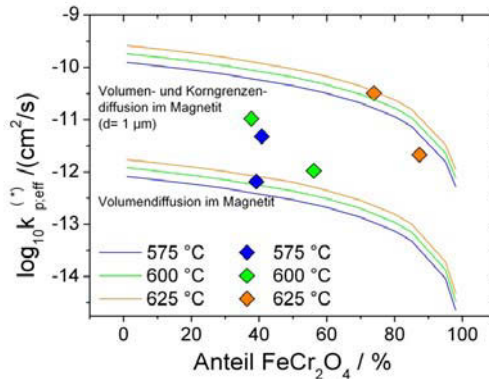


Abbildung 6-36: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 30 bar Druck H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

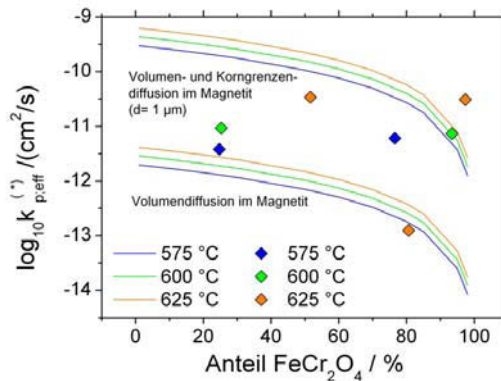


Abbildung 6-37: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 80 bar Druck H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

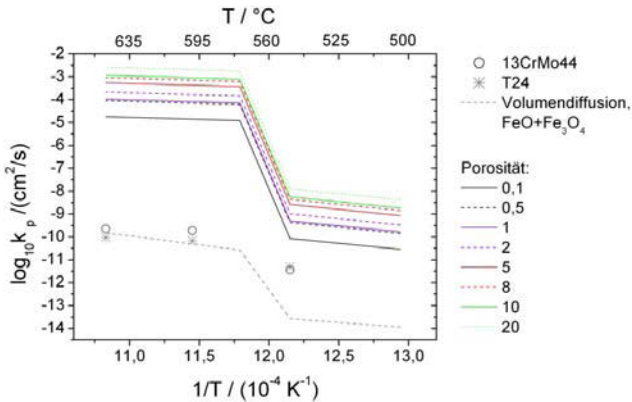


## 6.7 Modell 2: Gasdiffusion in Poren und Kanälen

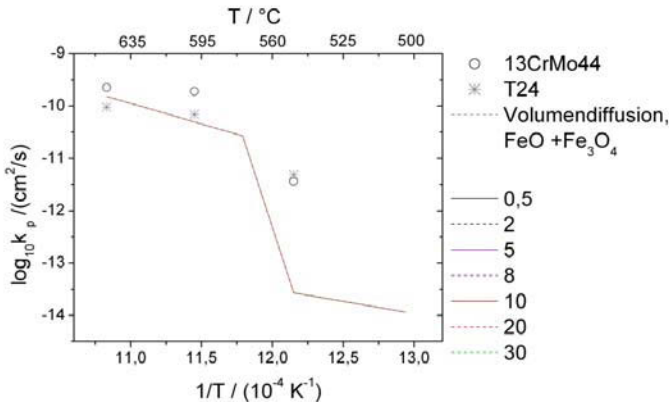
Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.4.5 werden beim Gastransport vereinfachte Modelle unterschieden, in denen sich Knudsendiffusion, Kontinuumsdiffusion und viskoser Fluss voneinander unterscheiden lassen. Die Einordnung in die verschiedenen Transportregime erfolgt über die Knudsenzahl. In Tabelle 6-10 sind die Knudsenzahlen zusammengefasst, die sich im Temperaturbereich von 500-650 °C in Poren mit einem Durchmesser von 0,1 µm und einem Moleküldurchmesser für H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> von 0,460 nm [WRJ-98] ergeben.

**Tabelle 6-10: Knudsenzahlen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.**

Druck / bar	Temperatur / °C					
	500	550	575	600	625	650
1	1,13478	1,20818	1,24488	1,28158	1,31828	1,35498
30	0,03783	0,04027	0,04150	0,04272	0,04394	0,04517
80	0,01418	0,01510	0,01556	0,01602	0,01648	0,01694



**Abbildung 6-38: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 1 bar Druck H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> für zylinderförmige Poren.**



**Abbildung 6-39: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Wachstumskonstanten bei 1 bar Druck H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> für kugelförmige Poren.**

Der Porendurchmesser wurde an Hand von FIB-Schnitten abgeschätzt (siehe Abbildungen 6-3 und 6-4). Durch die Aufweitung der Poren und Kanäle während der Lamellenherstellung ist hier mit einer Überschätzung des Porendurchmessers zu rechnen. Die errechneten Knudsenzahlen bei 1 bar Druck lässt die Einordnung des Gasflusses in den Bereich der Knudsendiffusion vornehmen. Für die Experimente unter erhöhtem Prozessdruck ist Gasdiffusion wahrscheinlich, wenn offene Transportwege verfügbar sind. Die Wirkung dieser Transportart wird im Anschluss an die Knudsendiffusion behandelt.

Am Beispiel der Versuche unter 1 bar Druck soll gezeigt werden, wie sich Poren in Form von Zylindern und Kugeln auf die parabolischen Wachstumsraten auswirken. Mit Hilfe der in Kapitel 2.4.6 beschriebenen Mischungstheorie wurden die Volumendiffusionskoeffizienten für Sauerstoff in Magnetit bzw. Wüstit mit den Knudsendiffusionskoeffizienten zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{Pore}^{eff}$  und  $D_{Kanal}^{eff}$  verrechnet. Die Berechnung der effektiven Diffusionskonstanten erfolgt analog zur Beispielrechnung in Anhang E. Im ersten Fall wird vorausgesetzt, dass sich isolierte Poren in der Oxidschicht bilden, welche die Auswärtsdiffusion von Eisen nicht beeinflussen. Im zweiten Fall sind Kanäle angenommen, die unter  $45^\circ$  zur Wachstumsrichtung eine Verbindung zwischen dem äußeren Gas und der Stahloberfläche herstellen. Auch im letzteren Fall wird die Auswärtsdiffusion von Eisen nicht gestört.

Um die parabolischen Wachstumskonstanten zu berechnen, wurden diese effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{Pore}^{eff}$  und  $D_{Kanal}^{eff}$  in Gleichung 49 eingesetzt (analog zur Beispielrechnung in Anhang G). In den Abbildungen 6-38 und 6-39 sind die Ergebnisse der Berechnung für Oxidschichten gezeigt, die unterhalb von  $575^\circ\text{C}$  aus Magnetit und ab  $575^\circ\text{C}$  auf Magnetit und Wüstit aufgebaut sind. Bereits ein geringer Volumenanteil an langen zylinderförmigen Poren verursacht eine im Vergleich zu reiner Volumendiffusion starke Erhöhung der parabolischen Wachstumskonstanten um 4-5 Zehnerpotenzen. Isolierte Poren führen hingegen zu keiner Änderung der parabolischen Wachstumsraten. Die berechneten Wachstumskurven liegen in Abbildung 6-39 übereinander.

Diese Betrachtung zeigt, dass sich kein konstanter Zugang durch zylinderförmige Kanäle über die gesamte Oxidschicht bis zum Grundmaterial bildet. Das Oxidschichtwachstum wird als ein dynamischer Prozess betrachtet, bei dem sich in Abhängigkeit von der Zeit Kanäle öffnen und wieder schließen. Kanäle können durch den Wachstumsprozess des Oxids aber auch durch das Einwirken von Wasserdampf entstehen (Kapitel 2.2.3). Durch den Transport von Eisen und die Bildung von neuem Oxid können die Risse wieder geschlossen werden.

Bezogen auf die Gesamtfläche  $F_A$  müssen  $10^{-5} \cdot F_A$  frei für das Gas zugänglich sein, um die experimentell bestimmten Korrosionsraten zu erhalten. Das bedeutet, dass z.B. in einer Fläche von  $1\text{ cm}^2$  Stahl Poren bzw. Kanälen mit einer Querschnittsfläche von insgesamt  $0,01$  bis  $0,1\text{ }\mu\text{m}^2$  existent sein sollten.

Bei erhöhtem Gasdruck werden die Stoffe durch Gasdiffusion in Poren und Kanälen transportiert. Die in Kapitel 6.5.3 errechneten polynären Gasdiffusionskoeffizienten sind ca. fünfmal so groß wie die Knudsendiffusionskoeffizienten. Aus diesem Grund verschieben sich die in den Abbildungen 6-38 und 6-39 dargestellten Kurven zu höheren Werten.

## 6.8 Zusammenfassung und Vergleich der Modelle

Am Beispiel einer Pore, die sich an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial befindet, wird ein mögliches Reaktionsschema vorgestellt. Dabei wird die Korrosion durch  $\text{CO}_2$  zu Magnetit beschrieben. Äquivalente Reaktionsschemata werden erhalten, wenn an Stelle von Magnetit Wüstit und an Stelle von  $\text{CO}_2$  Wasserdampf eingesetzt wird.

An der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial bilden sich innerhalb von Poren lokale Gasgleichgewichte aus CO-CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Kapitel 2.2.3). In den Abbildungen 6-40 und 6-41 ist der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial für das Redoxpaar CO-CO<sub>2</sub> und Magnetit (T<570 °C) dargestellt. Das Redoxpaar CO-CO<sub>2</sub> bestimmt die Korrosion und die Aufkohlung des Grundmaterials bzw. Bildung von kohlenstoffreichen Phasen an der Grenzfläche Oxid-Metall. Innerhalb der Poren gibt es 2 Quellen, bei denen Kohlenstoff an der Grenzfläche Oxid-Grundmaterial entstehen kann. Zum einen sind das die Reaktionen von Eisen mit CO<sub>2</sub>, CO und zum anderen die Boudouardreaktion. Für beide Quellen gilt, dass sich durch eine Konzentrationsänderung die Gleichgewichtslage in Richtung der Kohlenstofffreisetzung verschieben lässt. Das wird unter anderem durch die Verringerung der Kohlenstoffkonzentration infolge der Löslichkeit im Grundmaterial und durch Zementitbildung aber auch durch die Erhöhung der Fugazität an CO<sub>2</sub> und CO erreicht. Die Rechnungen in Kapitel 6.5.2 belegen, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase und auch die Aktivität von Kohlenstoff in Poren und Kanälen durch den Druck verändern. Unter der Voraussetzung, dass sich bei erhöhtem Prozessdruck in den Poren ebenfalls die Fugazität der Einzelgase vergrößert, wird die Aufkohlung klar konzentrations- und druckabhängig. Eine vergleichbare Abhängigkeit wird durch das Redoxpaar H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O erwartet.

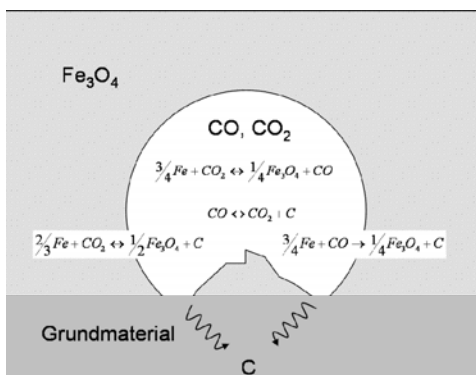


Abbildung 6-40: Reaktionsschema in Poren mit CO-CO<sub>2</sub>-Redoxpaaren.

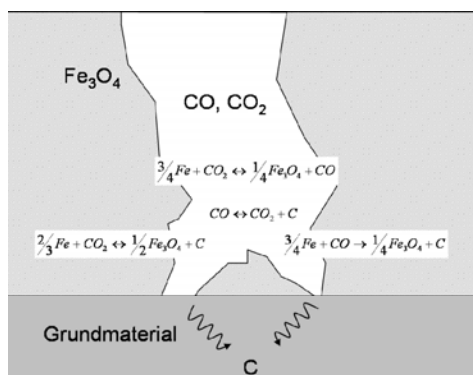


Abbildung 6-41: Reaktionsschema für Kanäle mit CO-CO<sub>2</sub>-Redoxpaaren.

Es wurde unter anderem in Kapitel 6.6.4 gezeigt, dass die Korrosion durch Diffusionsprozesse bestimmt ist. Die Diffusion von Ionen durch die Oxidschicht bis zu den Poren, die in Kontakt mit dem Grundmaterial stehen, ist langsam (Abbildung 6-40). Im Gegensatz hierzu ist die Bildung von Oxid an der Grenzfläche Oxid-Stahl bzw. Pore-Stahl schnell, da die Reaktionen zu Oxiden eine hohe Triebkraft aufweisen (Kapitel 6.5.5). Es ist daher anzunehmen, dass die Sauerstofffugazität in der Pore nahe dem Zersetzungspartialdruck des gebildeten Oxids ist. Wenn der Zersetzungspartialdruck überschritten wird, entsteht neues Oxid.

Der Transport von Molekülen in Kanälen ist schnell, sodass an der Grenzfläche zum Stahl immer genügend Sauerstoff etc. für die Bildung von neuem Oxid zur Verfügung steht.

Die Diskussion der Modellextrema belegt, dass der diffusive Transport durch den Festkörper Oxid überwiegen muss.

## 6.9 Korrosion unter dualen Bedingungen

Das Oxidschichtwachstum auf den Rohren, die auf der Innenseite  $H_2O-CO_2$ -Gasgemischen und auf der Außenseite Luft ausgesetzt waren, unterliegt einem deutlich beobachtbaren Dualeffekt. Dabei versteht man unter Dualeffekt die gegenseitige Beeinflussung der Korrosionsmechanismen und Wachstumsraten. So wurde während der experimentellen Arbeiten für diese Ausarbeitung festgestellt, dass das Oxidschichtwachstum auf der Außenseite der Rohre (Luft) durch das Gas auf der Rohrinneinnenseite, dessen Druck, Temperatur, Zeit sowie Chromgehalt der Legierungen bestimmt ist. Die Oxidschichtdicken, die für den Stahl *T92* und *VM12 SHC* gemessen wurden, sind in den Abbildungen 6-42 und 6-43 exemplarisch als parabolische Wachstumsraten eingeflossen. Es lässt sich zeigen, dass mit einer Erhöhung der Druckdifferenz über der Wand als auch mit kleiner werdenden Wandstärken das Oxidschichtwachstum auf der Luft zugewandten Seite ansteigt. Diese Resultate indizieren einen Korrosionsmechanismus auf der Außenseite der Rohre, der durch den Transport von korrosiv wirkenden Spezies von innen nach außen bestimmt wird (Abbildungen 6-42 und 6-43).

Der duale Effekt begründet sich nach Meinung des Autors darin, dass Wasserstoff und Kohlenstoff auf der Innenseite durch den Korrosionsprozess und durch den Gaszerfall generiert werden (Kapitel 6.5.5). Infolge des chemischen Potentials wandern Wasserstoff und Kohlenstoff von der Rohrinneinnenseite auf die drucklose Außenseite. Dort bildet der Wasserstoff mit dem eindiffundierenden Sauerstoff Wasser und verursacht eine verstärkte Korrosion. Die in dieser Arbeit dokumentierten Oxidschichten auf der Außenseite sind ähnlich der durch die Korrosion in Wasserdampf entstandenen Oxidschichten und damit ein indirekter Hinweis für die Diffusion von Wasserstoff von der Rohrinneinnenseite zur Rohraußenseite. Dass auch der Kohlenstoff nach einer Versuchszeit von 1000 h sich zur gegenüberliegenden Seite bewegt, wurde mit Elektronenstrahlmikroanalysen nachgewiesen (Kapitel 4.3). Auf der Luft zugewandten Seite verändert der Kohlenstoff ebenfalls die Korrosionsmechanismen. Analog zur Korrosion auf der Innenseite, kann der Kohlenstoff auch auf der Außenseite Chrom abbinden, was im folgenden Korrosionsprozess nicht mehr zur Bildung einer schützenden chromreichen Schicht zur Verfügung steht. Die Korrosion auf

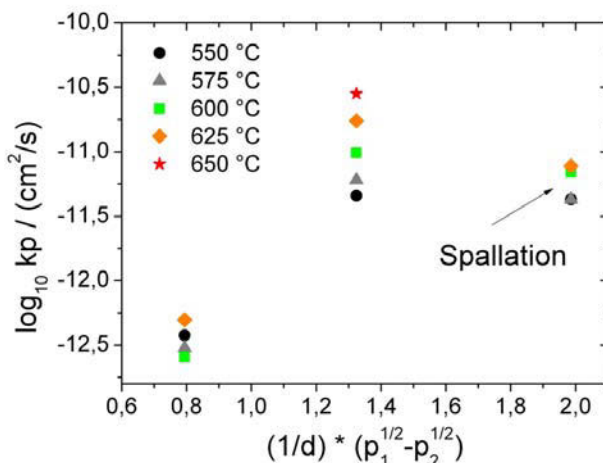


Abbildung 6-42: Parabolische Wachstumskonstanten auf der Luftseite der Rohre als Funktion der Wandstärke und Druckdifferenz bei 30 bar Druck und der Atmosphäre  $H_2O-CO_2$ .

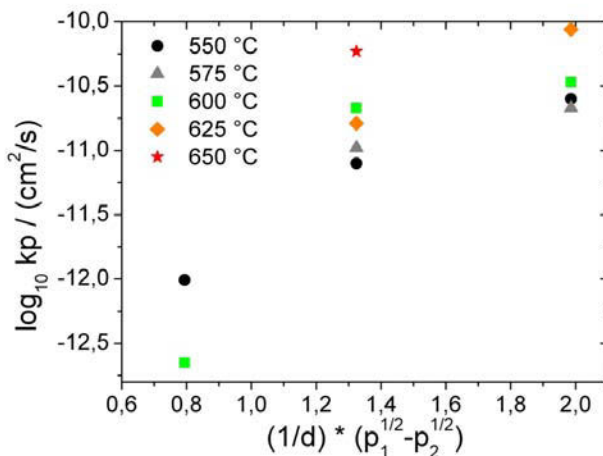


Abbildung 6-43: Parabolische Wachstumskonstanten auf der Luftseite der Rohre als Funktion der Wandstärke und Druckdifferenz bei 80 bar Druck und der Atmosphäre H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

der Außenseite ist damit direkt gekoppelt mit der Korrosion auf der Innenseite der Rohre, die mit H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> beaufschlagt wurden. Wird keine schützende chromreiche Schicht auf der Innenseite gebildet, erfolgt eine beschleunigte Korrosion mit der Bildung von Wasserstoff und das Aufkohlen des Grundmaterials.

Beide Spezies führen auf der gegenüberliegenden Seite zu ähnlichen Korrosionsmechanismen und Korrosionskinetik wie auf der Innenseite.

Während der Wasserstoff beispielsweise bei 600 °C einen Diffusionskoeffizienten in  $\alpha$ -Eisen von  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  aufweist, ist der Kohlenstoff bei 600 °C mit  $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  4 Größenordnungen langsamer (Kapitel 2.5). Welche Strecken nach 1000 h Korrosionszeit durch Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen zurückgelegt werden können, wurde mit Hilfe der Gleichung 8 berechnet. Zur Kalkulation der rechnerisch möglichen Eindringtiefe wurde Gleichung 8 wie in Anhang I dargelegt, umgeformt. Unter der Bedingung, dass reines Eisen vorliegt und sich die Aufkohlungstiefe durch das Absinken auf den Kohlenstoff des Grundmaterials  $c_0$  ergibt sowie dass  $c'$  durch die Kohlenstofflöslichkeit  $c_L$  darstellen lässt, lautet die Gleichung:

$$x = \left( \frac{-c_0}{c_L - c_0} + \frac{c_0}{c_L - c_0} + 1 \right) \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{Dt} \quad 50$$

und es folgt:

$$x = \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{Dt} \quad 51$$

Am Beispiel des T92 in den Abbildungen 6-44 und 6-45 lässt sich zeigen, dass die Aufkohlungstiefen quadratisch mit der Zeit wachsen. Die oben abgeleitete Beziehung kann daher für die Beschreibung der Aufkohlungstiefe genutzt werden.

An Hand der berechneten Aufkohlungstiefen in Abbildung 6-46 lässt sich zeigen, dass Kohlenstoff nach 1000 h Korrosionszeit in der Lage ist, die in dieser Arbeit eingesetzten Rohre bzw. deren Wände zu durchdringen und die gegenüberliegende Seite zu erreichen.

Eine genaue Berechnung der Aufkohlungstiefen ist möglich, wenn das Kohlenstoffangebot an der Grenzfläche Oxid/Stahl in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur, Druck sowie die Löslichkeit von Kohlenstoff in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Legierungszusammensetzung bekannt ist. Es sollte weiterhin berücksichtigt werden, dass chemische Reaktionen innerhalb des Werkstoffs stattfinden und sich Karbide bilden, die während des Aufkohlungsprozesses als Senken wirken.

Die Korrosion und damit auch die Produktion von Wasserstoff und Kohlenstoff werden dann herabgesetzt, wenn sich eine schützende chromreiche Schicht bildet. Mit einem verstärktem Dualeffekt ist demzufolge zu rechnen, wenn sich keine schützende chromreichen Schicht  $\text{FeCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  bildet. Da Oxidschichten ohne Fehlstellen praktisch undurchlässig für Wasserstoff sind [GEH-94], darf angenommen werden, dass korrosives Gas wegen des hohen Dampfanteils durch Porennetzwerke bzw. Kanäle Zutritt zur Stahloberfläche erhält (Kapitel 2.2.2) und Wasserstoff direkt an der Grenzfläche Oxid-Stahl durch den Korrosionsprozess entsteht und damit einen Dualeffekt hervorruft.

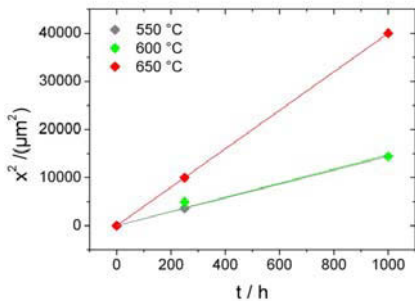


Abbildung 6-44: Aufkohlungstiefe versus Zeit für den Stahl T92 nach der Korrosion in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  bei 1 bar Druck.

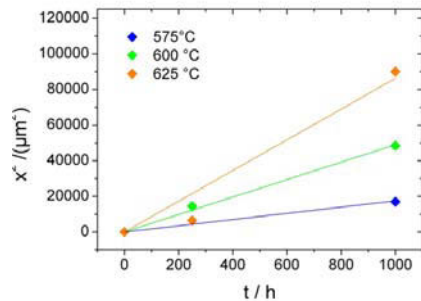


Abbildung 6-45: Aufkohlungstiefe versus Zeit für den Stahl T92 nach der Korrosion in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  bei 80 bar Druck.

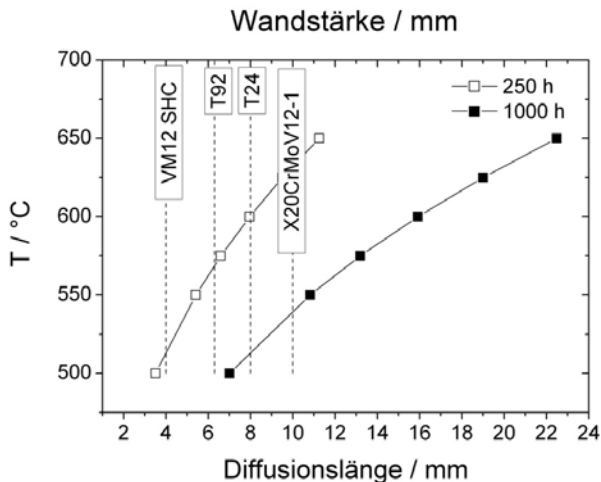


Abbildung 6-46 berechnete Diffusionslänge von Kohlenstoff nach 250 und 1000 h

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Korrosionsverhalten an Stahlqualitäten mit Chromgehalten zwischen 1 und 12 % in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Atmosphären bei unterschiedlichem Druck im Temperaturbereich von 500 bis 650 °C dargestellt und die parallel erfolgende Aufkohlung gezeigt. Für die Untersuchungen wurde eine Korrosionsanlage aufgebaut, welche die Simulation der Kraftwerksbedingungen Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung und –geschwindigkeit erlaubt.

Die experimentell bestimmten Korrosionsraten sind oberhalb von 575 °C vergleichbar mit denen in Wasserdampf. Unterhalb von 575 °C werden höhere Korrosionsraten in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Atmosphären beobachtet als in Wasserdampf, was als Folge der Fixierung des Chroms durch den während des Korrosionsprozesses gebildeten Kohlenstoff und der Existenz von Wüstit unterhalb dessen Existenzbereichs gesehen wird.

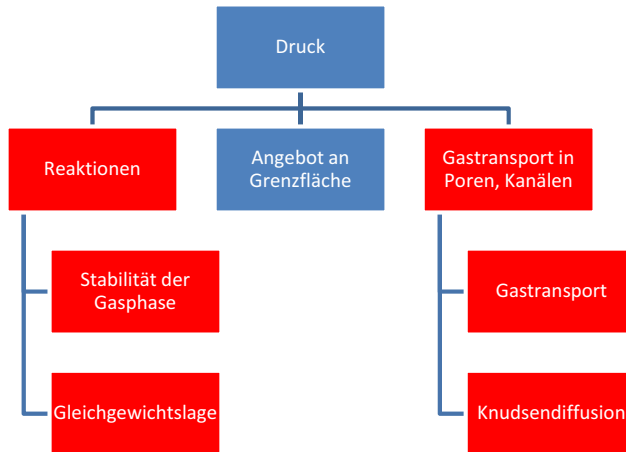
Je nach Chromangebot wird der Kohlenstoff verschieden im Grundmaterial gebunden. In niedrig legierten Stählen findet bevorzugt die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{C}$  statt. In den 9-12 % Chrom-Stählen wird durch Karbidbildung Chrom fixiert und steht nur begrenzt zur Oxidschichtbildung zu Verfügung. Als Folge dessen tritt eine erhöhte Korrosionsrate im Vergleich zu Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 500 und 575 °C ein.

Es wurde gezeigt, dass der Aufkohlungsprozess mit Beginn des Korrosionsprozesses stattfindet und die Korrosionskinetik über den gesamten Testzeitraum beeinflusst. Durch die Reaktion mit Wasserdampf wird Wasserstoff generiert, der gemeinsam mit dem Kohlenstoff durch die Rohrwand diffundiert und die Korrosionsrate auf der äußeren Rohroberfläche erhöht. Dieses Phänomen wird als Dualeffekt an anderen Systemen in der Literatur beschrieben.

Unterhalb von 600 °C wirken Temperatur und Druck unabhängig voneinander. Die Untersuchung zwischen 600 und 625 °C zeigen, dass Druck und Temperatur keine unabhängigen Parameter bezogen auf das Oxidschichtwachstum sind. In Kombination bewirken diese Parameter eine erhöhte Korrosionsrate und Aufkohlungstiefe. In der vorliegenden Arbeit ist diese erhöhte Korrosionsrate und Aufkohlungstiefe durch ein erweitertes Transportmodell beschrieben worden (Kapitel 6.4).

Essentiell für eine Absenkung der Korrosionsraten und der Aufkohlung des Grundmaterials ist die Bildung von chromreichen Schichten. So wurde in dieser Arbeit beobachtet, dass eine Oxidschicht mit ausreichendem Anteil an  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  die Korrosionsraten und Aufkohlung des Grundmaterials senkt. Die Bedingungen für die Bildung von ausreichend schützenden  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Umgebung sind nach Meinung des Autors ein Chromgehalt in den Legierungen von mehr als 12 % und hohe Temperaturen, welche die Chrommobilität und somit das Angebot an der Korrosionsfront erhöht. Eine Maßnahme zur Verbesserung der Chrommobilität könnte der Einsatz von kalt verformten Oberflächen sein.

In den in dieser Arbeit diskutierten Einflussgrößen für eine erhöhte Korrosion und Aufkohlung wurden druckabhängige Reaktionen an den Grenzflächen Gas/Oxid und Oxid/Grundmaterial, druckabhängige Gaszusammensetzung, Konzentrationsänderungen an den Korrosionsfronten infolge von Diffusion und Gasströmung und Fehlstellen wie z.B. Porennetzwerke und Kanäle in den Oxidschichten identifiziert. In Abbildung 7-1 ist die Wirkung des Drucks wie in Abbildung 6-2 zusammengefasst aber hebt die relevanten Einflussgrößen hervor.



**Abbildung 7-1: Wirkung des Drucks der korrosiven Gasmischung  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  auf Korrosion und Aufkohlung.**

Rot unterlegt sind die Parameter, die eine vergrößernde Wirkung auf Korrosionsraten und Aufkohlung haben. Mit der Anhebung des Druckes wird die Kohlenstoffaktivität in der Gasmischung linear erhöht und die Freie Enthalpie  $\Delta G$  der Korrosionsreaktionen abgesenkt. Risse und Kanäle führen zu einem druckabhängigen Transport der korrosiven Gase. Da sowohl Edukte als auch Produkte betroffen sind, werden die Reaktionen druckabhängig. Weiter wirkt der Druck auf die Konzentration der einzelnen Komponenten im Gas, wenn Reaktionsprodukte gelöst oder durch das fließende Gas abtransportiert werden.

Aus den Beobachtungen und Folgerungen ließ sich eine Modellrechnung ableiten, die für dichte Oxidschichten im Wesentlichen das Wagnermodell wiedergibt. Das Wagnermodell erweitert um den Gastransport in temporären Rissen und Porenkanälen, wie sie bisher für Oxidschichten auf Stählen vernachlässigt wurde, beschreibt den Fall der nicht vollständig geschlossenen Oxidschicht.



## Literatur

- [ABD-95] I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, A.E. Ramazanova, R.K. Gasanov: Experimental study of the PVTX-properties of the binary system carbon dioxide-water in the supercritical range, 1995
- [AND-84] A.B. Anderson, R.W. Grimes, A. Heuer: Defect clusters in wustite,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . In: Journal of Solid State Chemistry, 55, 353-361, 1984
- [ANT-68] J.E. Anthill, K.A. Peakall, J.B. Warburton: Oxidation of mild and low-alloy steels in  $\text{CO}_2$  based atmospheres. In: Corrosion Science, 8, 689-701, 1968
- [ASM-96] ASM Speciality Handbook: Carbon and alloy steels, AST International, ISBN 0-87170-557-5, 1996
- [AST-99] H.Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, M. Norell: Indication of chromium oxide hydroxide evaporation during oxidation of 304L at 873 K in the presence of 10 % water vapour. In: Oxidation of Metal, 52, Nr. ½, 1999
- [AST-00] H.Asteman, J.-E. Svensson, M. Norell, L.-G. Johansson: Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304 L; effect of chromium oxide hydroxide evaporation. In: Oxidation of Metals, 54, Nr. ½, 2000
- [AST-04] H. Asteman, K. Segerdahl, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, M. Halvarsson and J.E. Tang: Oxidation of stainless steel in  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  environments-role of chromium evaporation. In: Materials Science Forum, Vol. 461-464, 775-182, 2004
- [ATK-83] A. Atkinson, M.L. O'Dwyer, R.I. Taylor:  $^{55}\text{Fe}$  diffusion in magnetite crystals at 500 °C and its relevance to oxidation of iron. In: Journal of Materials Science, 18, 2371-2379, 1983
- [ATK-85] A. Atkinson: Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. In: Review of Modern Physics, 57, Nr. 2, 437-470, 1985
- [BEN-79] M.J. Bennett, M.R. Hulton: The oxidation behaviour of the ferritic alloy DT02 in carbon dioxide and in argon containing 0,7Pa water vapour and 37 5 Pa hydrogen at 823-1123 K. In: Journal of Nuclear Materials, 87, 81-89, 1979
- [BEN-02] W. Bendick, J. Gabrel, J.-C. Vaillant, B. Vandenberghe: Development of a new 12 % Cr-Steel for tubes and pipes in power plants with steam temperatures up to 650°C. In: Materials for advanced power engineering 2002, Proceedings of the 7th Liège Conference, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Energy Technology, Vol. 21, Part III, 1361 - 1370, 2002
- [BER-03] D. Bergner und D. Heger: Grundlagen der Diffusion in Metallen und Legierungen, Aufgabensammlung und Studienanleitung für Studiengang Metallkunde, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Metallkunde, 2003
- [BLE-99] J. G. Blencoe, M.T. Naney, L.M. Anovitz: The  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system: III. A new experimental method for determining liquid-vapor equilibria at high subcritical temperatures. In: American Mineralogist, 86, 1100-1111, 2001
- [BIR-06] N. Birks, G. H. Meier and F. S. Pettit: High-temperature oxidation of metals. second edition, 2006, published Cambridge university press, ISBN-10 0-521-48042-6
- [BOI-09] P.-A. Bouillon, S. Hennes, C. Mathieux:  $\text{ECO}_2$ : Post-combustion or oxyfuel – a comparison between coal power plants with integrated  $\text{CO}_2$  capture. In: Energy Procedia 1, 4015-4022, 2009

- [BRA-54] E. Brauns, A. Rahmel, H. Christmann: Die Verschiebung des Nonvarianzpunktes zwischen Eisen, Wüstit, Magnetit und Sauerstoff im System Eisen-Sauerstoff durch Legierungselemente oder fremde Oxyde, Auswirkungen auf das Verhalten von Eisenlegierungen beim Verzundern. In: Archiv für Eisenhüttenwesen, 2023, Nr. 9, 553-564, 1954
- [BÜR-06] R. Bürgel: Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik, 3 Aufl., Vieweg & Sohn Verlag, ISBN 978-3-528-23107-1, 2006
- [CAU-09] K.J. McCauley, H. Farzan, K.C. Alexander, D. K. McDonald; R. Varagani, R. Prabhakar, J.-P. Tranier, N. Perrin: Commercialization of oxy-coal combustion: applying results of a large 30 MWth pilot project. In: Energy Procedia 1, 439-446, 2009
- [CAS-67] J.E. Castle, P.L. Surman: The self-diffusion of oxygen in magnetite. techniques for sampling and isotopic analysis of micro quantities of water. In: Journal of Physical Chemistry, 71, number 19, 4255-4259, 1967
- [CHE-75] W.K. Chen, N.L. Peterson: Effect of the deviation from stoichiometry on cation self-diffusion and isotope effect in wustite,  $Fe_{1-x}O$ . In: J. Phys. Chem. Solids, 36, 1097, 1975
- [COR-99] COORTEC-Strategiepapier, BMWI-Publikation Nr. 571 1999
- [COR-04] [www.cooretec.de](http://www.cooretec.de)
- [CO2-04] [www.CO2sink.org](http://www.CO2sink.org)
- [COY-65] H.E. McCoy: Type 304 Stainless steels vs. flowing  $CO_2$  at atmospheric pressure and 1100-1800°F. In: Corrosion, 21, 84-94, 1965
- [CRO-90] R. Crovetto: Densities of  $\{xCO_2+(1-x)H_2O\}$  with  $x<0.014$  at supercritical conditions – molar volumes, partial molar volumes of  $CO_2$  at infinite dilution, and excess molar volumes. In: J. Chem. Thermodynamics, 22, 231-243, 1990
- [DES-08] Design Expert 7, Version: 7.1.6, 2008
- [DIE-82] R. Dieckmann: Diffusion in Oxiden und Wachstum von Oxidschichten. In: Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Herausgeber A. Rahmel, 1983
- [DIE-83] Dieckmann: Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Cobalt, Eisen und Nickel. Habilitationsschrift, Januar 1983
- [DIE-87] R. Dieckmann, M.R.Hilton, T.O. Mason: Defects and cation diffusion in magnetite (VIII): migration enthalpies for iron and impurity cations. In: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 59-66, 1987
- [DIE-93] R. Dieckmann: Point defects and transport in haematite ( $Fe_2O_{3-\epsilon}$ ). In: Philosophical Magazine A, 68, Nr.4, 725-745, 1993
- [DIE-98] R. Dieckmann: Point defects and transport in non-stoichiometric oxides: solved and unsolved problems. In: Journal of Phys. Chem. Solids, 59, Nr. 4, 507-525, 1998
- [DOD-56] W. S. Dodds, L. F. Stutzman, B. J. Sollami: Carbon dioxide solubility in water. In: Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Series, 1, Nr.1, 92–95, 1956
- [DOR-90] S. Dorris, M. Martin: Magnetite ( $Fe_3O_4$ ) in an oxygen potential gradient: chemical diffusion, tracer diffusion, and phase boundary reaction. In: Berichte der Bunsenges. Phys. Chem., 94, 721-726, 1990
- [DUA-96] Z. Duan, N. Moller, J.H. Weare: A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. In: Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, Nr. 7, 1209-1216, 1996

- [DUB-90] Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, Hrsg. Von W. Beitz und K.-H. Küttner, 17. Auflage, Berlin; Heidelberg; New York, London, Paris, Tokyo, Barcelone: Springer, 1990
- [EHL-06] J. Ehlers, D. J. Young, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser, W. J. Quadakkers: Enhanced oxidation of the 9 %Cr steel P91 in water vapour containing environment. In: Corrosion Science, 48, 3428-3454, 2006
- [EMB-64] G. Ember, J.R. Ferron, K. Wohl: A flow method for measuring transport properties at flame temperatures. In: A.I. Ch. E. Journal, pp. 68-73, 1964
- [ENN-07-1] P. J. Ennis and W. J. Quadakkers: Mechanism of steam oxidation in high strength martensitic steels. In: International Journal of Pressure Vessels and Piping, 84, 75-81, 2007
- [ENN-07-2] P. J. Ennis and W. J. Quadakkers: Implications of steam oxidation for the service life of high-strength martensitic steel components in high-temperature plant. In: International Journal of Pressure Vessels and Piping, 84, 82-87, 2007
- [ESS-07] Essuman, E. and Meier, G.H. and Zurek, J. and Hänsel, M. and Singheiser, L. and Quadakkers, W.J.: Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe-Cr alloys in gases containing water vapor. In: Scripta Materialia, 57, 845-848, 2007
- [FEN-96] A. Fenghour, W.A. Wakeham: Densities of (water+ carbon dioxide) in the temperature range 415 K to 700 K and pressures up to 35 MPa. In: J. Chem. Thermodynamics, 28, 433-446, 1996
- [FRA-59] E. U. Frank, K. Tödheide: Thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis zu 750 °C und 2000 atm. In: Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 22, 232-245, 1959
- [FRO-97] D.J. Frost, B.J. Wood: Experimental measurements of the properties of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixtures at high pressures and temperatures. In: Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, Nr. 16, 3301-3309, 1997
- [FUJ-64] C.T. Fujii, R.A. Meussner: The mechanism of the high temperature oxidation of iron-chromium alloys in water vapour. In: Journal of the Electrochemical Society, 111, Nr. 11, 1964
- [FUJ-92] T. Fujita: Current progress in advanced high Cr ferritic steels for high-temperature applications. In: ISIJ International, 32, Nr. 2, 175-181, 1992
- [GAL-93] J.S. Gallagher, R. Crovetto, J.M.H. Sengers: The thermodynamic behaviour of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system from 400 to 1000 K, up to 100 MPa and 30 % mole fraction of CO<sub>2</sub>. In: J. Phys. Ref. data, 22, Nr.2, 431-494, 1993
- [GEH-94] F. Gehrman: Einfluss der Nitride von V, Nb, Ti auf die Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 350, VDI Verlag, 1994
- [GIB-73] G.B. Gibbs: a model for mild steel oxidation in CO<sub>2</sub>. In: Oxidation of Metals, 7, Nr. 3, 1973
- [GIG-80] C.S. Giggins and F.S. Petit: Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated temperatures. In: Oxidation of Metals, 14, Nr. 5, 1980
- [GIL-88] B.J. Giletti, K.C. Hess: Oxygen diffusion in magnetite. In: Earth and Planetary Science Letters, 89, 115-122, 1989
- [GIL-06] J. Gilewicz-Wolter, Z. Zurek, J. Dudala, J. Lis, M. Homa, M. Wolter: Diffusion rates of <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn and <sup>59</sup>Fe in MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. In: Advances in Science and Technology, 46, 27-31, 2006
- [GLÜ-90] Glück, Bernd: Wärmeübertragung , Wärmeabgabe von Raumheizflächen und Rohren. Bausteine der Heizungstechnik, Verlag für Bauwesen, 1990

- [GOG-92] Y.G. Gogotsi: Corrosion of high performance ceramics. Springer-Verlag, ISBN 038753169, 1992
- [GRA-83] H.-J. Grabke, K. Ohla, J. Peters, I. Wolf: Radiotracer studies of carbon permeation through oxide scales on commercial high temperature alloys and model alloys. In: Werkstoffe und Korrosion, 34, 495-500, 1983
- [GRA-07] H.J. Grabke: Metal dusting. In: Corrosion by carbon and nitrogen, CRC Press, ed. H.J. Grabke, M. Schütze, ISBN 978-1-4200-5894-9, 2007
- [GRE-69] H. J. Greenwood: The compressibility of gaseous mixtures of carbon dioxide and water between 0 and 500 bars pressure and 450° and 800° centigrades. In: American Journal of Science, 267-a, 191-208, 1969
- [HAH-04] W. Bendick, B. Hahn und B. Vandenberghe: Aktuelle Werkstoffentwicklungen für Kraftwerke mit hohen Dampfparametern, FDBG-Werkstofftagung 2004
- [HAN-77] Haneda, A. M. Morrish: Vacancy ordering in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> small particles, Solid state Comm., 22, 779-782, 1977
- [HAY-70] K.A. Hay, F.G. Hicks, D.R.Holmes: The transport properties and defect structure of the oxide (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on Fe-Cr alloys. In: Werkstoffe und Korrosion, 21, Nr. 11, 1970
- [HOL-06] G. R. Holcomb, M.Ziomek-Moroz, S.D. Cramer, B.S. Covino, Jr. and S.J. Bullard: Dual environment effects on the oxidation of metallic interconnects. In: JMEPEG Nr. 15, pp. 404-409, 2006
- [HON-09] J. Hong, G. Chaudhry, J.G. Brisson, R. Field, M. Gazzino, A.F. Ghoniem: Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor. In: Energy 34, 8, pp. 1332-1340, 2009
- [IKE-84] Y. Ikeda, K. Niu: Mechanism of accelerated oxidation of Fe-Cr alloys in water vapour containing atmosphere. In: Transactions of National Research Institute for Metals, 26, Nr.1, 52-62, 1984
- [IKZ-08] [http://www.iz-klima.de/fileadmin/website/images/infographics/precombustion\\_gross.jpg](http://www.iz-klima.de/fileadmin/website/images/infographics/precombustion_gross.jpg)
- [JIA-97] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan: High temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen. In: Oxidation of Metals, 48, Nr. 3/4, 1997
- [KAß-08-1] H. Kaß, S. Tappe, H.-J. Krautz, Physics Procedia, 2008
- [KAß-08-2] H. Kaß, H.J. Krautz, Göteborg 2008
- [KJE-08] L. Kjellqvist, M. Selleby, B. Sundman: Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system. In: Computer Coupling of Phase and Thermochemistry, 32, 577-592, 2008
- [KNÖ-03] R. Knödler: Verbundprojekt COST 522- Teilvorhaben: Dampfkraftwerke – Werkstoffe für hochbeanspruchte Bauteile mit einer Dampfeintrittstemperatur von max. 650 Grad Celcius: Oxidationsbeständigkeit in Dampf, Projektnummer 0327071G, Schlußbericht, 2003
- [KOF-88] P. Kofstad: High temperature corrosion. Elsevier applied science publishers, ISBN 1-85166-154-9, 1988
- [KRA-88] A. E. Kranzmann: Wärmeleitfähigkeit von drucklos gesinterten AlN-Substratkeramiken. Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung 1988
- [KRA-06] A. Kranzmann, D. Hünert: Technologien für den Klimaschutz und ihre Anforderungen an Werkstoffe. In: Chemie Ingenieur Technik, 78 Nr. 12, 2006
- [KRA-09] A. Kranzmann, D. Huenert, H. Rooch, I. Urban, W. Schulz, w. Oesterle: Reactions at the interface between steel and oxide scale in wet CO<sub>2</sub> containing atmospheres, Corrosion, Atlanta, 2009
- [KRU-05] U. Krupp, V.B. Trinidade, P. Schmidt, H.-J. Christ, U. Buschmann, W. Wiechert: The effect of grain-boundary diffusion on the oxidation of low-chromium steels. In: Defect and Diffusion Forum, 237-240, 946-951, 2005

- [KUC-82] J. Kučera, Karel Stránský: Diffusion in iron, iron solid solutions and steels. In: Materials Science and Engineering, 52, 1-38, 1982
- [LAN-84] Landolt-Boernstein, 1984
- [LIE-07] D. Liedke and 5 Mitautoren: Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen I, expert Verlag, ISBN 978-3-8169-2735-8, 2007
- [LIL] T. Liliedahl, K. Sjöström: Modelling of char-gas reaction kinetics. In: Fuel, 76, Nr.1, 1997
- [MAI-06] K. Maile, A. Klenk und E. Roos: Stabilität der Mikrostruktur von martensitischen Stählen und deren Auswirkung auf die Zeitstandsfestigkeit, Workshop – Das 600°C Kraftwerk, März 2006
- [MAL-74] S.D. Malinin: Thermodynamics of the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system. In: Geochemistry, International, 1060-1085, 1974
- [MAR-65] W.R. Martin and J.R. Weir: Influence of chromium content on carburization of chromium-nickel iron alloys in carbon dioxide. In: Journal of Nuclear Materials 16, 19-21, 1965
- [MAR-72] R.R. Marrere, E.A. Mason: Gaseous diffusion coefficients. In: J. Phys. Ref. Data, 1, Nr. 1, 1972
- [MET-87] Metals Handbook, Volume 13 Corrosion, ASM International, 1987, ISBN 0-87170-007-7
- [MRO-89] S. Mrowec: Defect and transport properties of nonstoichiometric ferrous oxide. In: Solid State Ionics, 36, 149-152, 1989
- [NAK-03] Nakagawa, Y. Matsunaga, T. Yanagisawa: Corrosion behaviour of ferritic steels on the air sides of boiler tubes in a steam/air dual environment. In: Materials at high Temperatures, 20, Nr. 1, 67-73, 2003
- [NAM-78] A. Nakamura, S. Yamauchi, K. Fueki, T. Mukaibo: Vacancy diffusion in magnetite. In: Journal of Phys. Chem. Solids, 39, 1203-1206, 1978
- [NIS-09] <http://webbook.nist.gov>, 2009
- [NIT-06] H. Nitschke, D. Hünert, A. Kranzmann: Präparation und Darstellung von HT-Korrosionsschichten aus CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Atmosphären: In: Sonderbände der Praktischen Metallographie 39. Fortschritte in der Metallographie, 2007
- [OND-78] G. Ondracek, Report KfK-2688, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1978
- [OPI-06] E. J. Opila, N. S. Jacobson, D. L. Myers und E. H. Copland: Predicting oxide stability in high-temperature water vapor. In: JOM, 58, Nr. 1, 22-28, 2006
- [PAT-88] M.R. Patel, P.T. Eubank: Experimental densities and derived thermodynamic properties for carbon dioxide-water mixtures. In: Journal of Chemical and Engineering Data, 33, Nr. 2, 1988
- [PER-06] Perez-Trujillo and S.I. Gasaneda: Study of the mass spectrometry of volatile species in the oxidation of Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, SiO<sub>2</sub>, Fe and ferritic/martensitic steel samples at 923 K in Ar+(10 to 80 %) H<sub>2</sub>O vapor atmosphere for new-materials design. In: Oxidation of Metals, 66, Nr.5/6, Dec. 2006
- [PET-64] F.S. Pettit und J.B. Wagner: Transition from the linear to the parabolic rate law during the oxidation of iron to wüstite in CO-CO<sub>2</sub>-mixtures. In: Acta Metallurgica, 12, Jan. 1964
- [PET-80] N.L. Peterson, W.K. Chen, D. Wolf: Correlation and isotope effects for cation diffusion in magnetite. In: J. Phys. Chem. Solids, 41, 709-719, 1979
- [PUN-88] B. Punge-Witteler: Wüstit in Oxidschichten auf niedrig legierten Stählen in Wasserdampf. II: Wüstitzersetzung. In: Werkstoffe und Korrosion, 39, 204-207, 1988

- [QUA-05] W.J. Quadackers, P.J. Ennis, J. Zurek and M. Michalik: Steam oxidation of ferritic steels –laboratory test kinetic data. In: Materials at high Temperatures, 22, Nr. ½, 47-60, 2005
- [RAD-90] M.J. Radler, J.B. Cohen, J. Faber, jr.: Point defect clusters in wüstite. In: Journal of Phys. Chem. Solids, 51, Nr. 3, 217-228, 1990
- [RAH-65] A. Rahmel and J. Tobolski: Einfluss von Wasserdampf und Kohlendioxid auf die Oxidation von Eisen in Sauerstoff bei hohen Temperaturen. In: Corrosion Science, Vol.5, p. 333-346, 1965
- [RAS-08] C.L. Rasmussen, J. Hansen, P. Marshall, P. Glarborg: Experimental measurements and kinetic modeling of CO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> conversion at high pressure. In: International Journal of chemical Kinetics, 40, 454-480, 2008
- [RAY-92] J. W. Rayleigh: Philosophical Magazine, 5, Nr. 34, 1892
- [RAH-98] A. Rahmel, H.-J. Grabke, W. Steinkusch: Carburization – introductory survey. In: Materials and Corrosion, 49, 221-225, 1998
- [REI-77] F. Reif: Statistische Physik, Berkeley Physics course – Volume 5, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft Braunschweig, ISBN 3528 083557, 1977
- [RIE-90] E. Riedel: Allgemeine und anorganische Chemie, 5. Auflage, ISBN 3-11-012586-2, 1990
- [ROW-75] P.C. Rowlands, R.B. Dooley, M.J. Holt, F.G. Hicks: Temperature and time dependent changes in the kinetics and morphology of oxidation of ferritic 9 % Cr steels in CO<sub>2</sub>-CO based atmospheres. In: Metal, Slag-gas reactions and processes, Hrsg. Z.A. Foroulis, W.W. Smeltzer, The Electrochemical Society, 1975
- [ROY-03] S. Roy, R.Raju, H.F. Chuang, B.A. Cruden, M. Meyyappan: Modelling gas flow through micro channels and nanopores. In: Journal of applied Physics, 93, Nr. 8, 2003
- [RUF-08] J. Rufner, P. Gannon, P. White, M. Deibert, S. Teintze, R. Smith, H. Chen: Oxidation behaviour of stainless steel 430 and 441 at 800 °C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures, In: International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1392-1398, 2008
- [RWE-08] www.rwe.com
- [SAC-67] L. Sachs: Angewandte Statistik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 6. Aufl., 1967
- [SCH-68] A. Schaber, D. Straub und H. Spreuer: Über die polynären Diffusionskoeffizienten dissoziierter Luft. In: Wärme- und Stoffübertragung Bd. 1, 147-152, 1968
- [SCH-75] A. Schaber, E. Obermeier: Ein Stoffgruppenmodell für die Berechnung der Diffusion in polynären Gasmischungen. In: Wärme- und Stoffübertragung, Bd. 8, 23-31, 1975
- [SCH-01] T. Schimanke: Zur kinetischen Stabilität von nanokristallinem Maghemit, Dissertation, Darmstadt, 2001
- [SCH-05] H. Schumann und H. Oettel: Metallografie. 14. Auflage, ISBN 3-527-30679-X, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005
- [SEG-02-01] K. Segerdahl, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson: The high temperature oxidation of 11 % chromium steels: Part I – Influence of pH<sub>2</sub>O. In: Materials and Corrosion, 53, 247-255, 2002
- [SEG-02-02] K. Segerdahl, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson: The high temperature oxidation of 11 % chromium steels: Part II – Influence of flow rate. In: Materials and Corrosion, 53, 479-485, 2002
- [SHE-89] P. Shewmon: Diffusion in solids, ISBN 0-87339-105-5, TMS-Publications, 1989

- [SHM-80] K.I. Shmulovich, V.M. Shmonov, V.A. Mazur, A.G. Kalinichev: P-V-T and activity concentration relations in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system (homogeneous solutions). In: *Geokhimiya*, 12, 1807-1824, 1980
- [STA-78] G. E.P. Box, J.-S. Hunter, W.G. Hunter: *Statistics for Experiments*, Wiley Series in Probability and Statistics, 1. Edition, 1978
- [STE-91] S.M. Sterner, R.J. Bodnar: Synthetic fluid inclusions. X: Experimental determination of P-T-V-X properties in the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 6 KB and 700 °C. In: *American Journal of Science*, 291, 1-54, 1991
- [STR-09] L. Strömberg, G. Lindgren, J. Jacoby, R. Giering, M. Anheden, U. Burchhardt, H. Altmann, F. Kluger, G.-N. Stamatelopoulos, *Energy Procedia*, 1, 581–589, 2009
- [SUR-73] P.L. Surman: The oxidation of iron at controlled oxygen partial pressures-II. Carbon monoxide-carbon dioxide. In: *Corrosion Science*, 13, 825-832, 1973
- [TAY-81] M. F. Taylor: The application of thermodynamics to the oxidation behavior of mild steels in carbon dioxide-based atmospheres. In *Oxidation of Metals*, 16, Nr. 1/2, 1981
- [THE-05] Thermodynamic properties of inorganic materials compiled SGTE, Subvolume B, binary systems, part 3, vol. 19. ISSN 1615-2018, 2005
- [TOM-89] L. Tomlinson, N.J. Cory: Hydrogen emission during the steam oxidation of ferritic steels: kinetics and mechanism. In: *Corrosion Science*, 29, Nr.2, 939-965, 1989
- [TÖP-95] J. Töpfer, S. Aggarwal, R. Dieckmann: Point defects and cation tracer diffusion in (Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub> spinels. In: *Solid State Ionics*, Nr. 81, p. 251-266, 1995
- [WAL-60] R. E. Walker, A.A. Westenberg: Molecular diffusion studies in gases at high temperature. IV. Results and interpretation of the CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, CO-O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> systems. In: *The Journal of chemical Physics*, 32, Nr. 2, 436-442, 1960
- [VAT-08] ([http://www.vattenfall.de/www/vf/vf\\_de/Gemeinsame\\_Inhalte/DOCUMENT/154192vatt/145436umwe/P0280462.pdf](http://www.vattenfall.de/www/vf/vf_de/Gemeinsame_Inhalte/DOCUMENT/154192vatt/145436umwe/P0280462.pdf))
- [VER-86] *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden: Teil 7: Stoffwerte*, VCH-Verlag, 1986
- [VIS-06] R. Viswanathan, J. Sarver und J. M. Tanzosh: Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants- steamside corrosion. In: *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15, Nr. 3, 2006
- [VIS-00] R. Viwanathan und W. Bakker: Materials for ultrasupercritical coal power plants-boiler materials: Part 1. In: *Journal of Materials Engineering and Performance*, 10, 1, 2000
- [WAN-08] M. Wang, X. Lan, Z. Li: Analysis of gas flow in micro- and nanochannels. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, 3630-3641, 2008
- [WIS-09] [www.wissenschaft-online.de](http://www.wissenschaft-online.de), Lexikon der Chemie, 2009
- [WOL-88] I. Wolf, H.J. Grabke, P. Schmidt: Carbon transport through oxide scale on Fe-Cr alloys. In: *Oxidation of Metals*, 29, Nr. 3/4, 1988
- [WOO-70] G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkies and D . P. White: A Comparison of the Oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr Alloys in Oxygen and Water Vapour. In: *Werkstoffe und Korrosion* 12, 1970
- [WOR-86] C.J. Wormald, N.M. Lancaster, A. J. Sellars: The excess molar enthalpies of {xH<sub>2</sub>O+(1-x)CO}(g) and {xH<sub>2</sub>O+(1-x)CO<sub>2</sub>}(g) at high temperatures and pressures. In: *J. Chem. Thermodynamics*, 18, 135-147, 1986
- [WRI-02] I.G. Wright, B.A. Pint: An assessment of the high-temperature oxidation behaviour of Fe-Cr steels in water vapour and steam. *Corrosion* 2002, Paper 02377

- [WRI-05] I. G. Wright and R.R. Judkins: Materials & Components in Fossil Energy Applications. Newsletter of the U.S. Department of Energy 's Office of Fossil Energy Advanced Research Materials Program, Nr. 162, 2005
- [WRJ-98] R.J. Wijngaarden, A. Kronberg, K.R. Westerterp: Industrial catalysis, optimizing catalysts and processes, Wiley-VCH, ISBN3-527-28581-4, 1998
- [YAM-82] S. Yamaguchi, M. Someno, Trans. Jpn. Met. 23, 259, 1982
- [YAN-03] Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson: Anomalous corrosion behaviour of stainless steels under SOFC interconnect exposure conditions. In: Electrochemical and Solid-State Letters, 6, Nr. 10, B35-B37 (2003)
- [YAN-07] Z. Yang, G.-G. Xia, M.S. Walker, C.-M. Wang, J.W. Stevenson, P. Singh: High temperature oxidation/corrosion behaviour of metals and alloys under a hydrogen gradient. In: International Journal of Hydrogen Energy, 32, 3770-3777, 2007
- [YOU-07] D.J. Young: Simultaneous oxidation and carburisation of chromia forming alloys. In: International Journal of Hydrogen Energy, 31, 3763-3769, 2007
- [ZAK-84] I.V. Zakirov: The P-V-T relations in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system at 300 and 400 °C up to 1000 bar. In: Geokhimiya, 6, 805-811, 1984
- [ZHA-02] J. Zhang, X. Zhang, B. Han, J. He, Z. Liu, G. Yang: Study on intermolecular interactions in supercritical fluids by partial molar volume and isothermal compressibility. In: Journal of Supercritical Fluids, 22, 15-19, 2002
- [ZHA-09] J. Zhang, Y. Zhao, Y. Wang, T. Uchida: Phase transition and effects of defects on thermal expansion in Fe<sub>x</sub>O.  
[http://gsecars.org/LVP/publication/Papers/APS\\_reports\\_02/ZHANG1.pdf](http://gsecars.org/LVP/publication/Papers/APS_reports_02/ZHANG1.pdf), 2009
- [ZUR-04-1] J. Zurek: Oxidation and oxidation protection of ferritic and austenitic steels in simulated steam environments at temperatures between 550 and 650 °C. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2004
- [ZUR-04-2] Zurek, J.; Wessel, E.; Niewolak, L.; Schmitz, F.; Kern, T. U.; Singheiser, L. & Quadackers, W. J.: Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650 °C, Corrosion Science, 46, 2301-2317, 2004



## Anhang A

Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse sowie Reynoldszahl in den verwendeten Rohren bei 30 und 80 bar

p 30 bar		Re		v		η		v bei Innendurchmesser m/s		v bei Innendurchmesser m/s		Re		bei	
T °C	T K	ρ <sub>ideal</sub> kg/m <sup>3</sup>	v bei Innendurchmesser 0,008 m	0,0205 m	0,0254 m	0,048 m	η (Pa s)	v m <sup>2</sup> /s	Innendurchmesser 0,008 m	0,0205 m	0,0254 m	0,048 m	Innendurchmesser 0,008 m	0,0205 m	0,048 m
300,00	573,00	22,7950489	0,083	0,013	0,008	0,002	2,58E-05	1,13E-06	585	228	184	97	585	228	184
320,00	593,00	22,0262446	0,086	0,013	0,008	0,002	2,66E-05	1,21E-06	567	221	178	94	567	221	178
340,00	613,00	21,3076069	0,088	0,013	0,009	0,002	2,74E-05	1,29E-06	550	215	173	92	550	215	173
360,00	633,00	20,6343808	0,091	0,014	0,009	0,003	2,82E-05	1,37E-06	534	209	168	89	534	209	168
380,00	653,00	20,0023936	0,094	0,014	0,009	0,003	2,90E-05	1,45E-06	520	203	164	87	520	203	164
400,00	673,00	19,4079688	0,097	0,015	0,010	0,003	2,98E-05	1,53E-06	506	198	160	84	506	198	160
420,00	693,00	18,8478543	0,100	0,015	0,010	0,003	3,05E-05	1,62E-06	494	193	156	82	494	193	156
440,00	713,00	18,3191627	0,103	0,016	0,010	0,003	3,13E-05	1,71E-06	482	188	152	80	482	188	152
460,00	733,00	17,819322	0,106	0,016	0,010	0,003	3,20E-05	1,80E-06	471	184	148	78	471	184	148
480,00	753,00	17,3460332	0,109	0,017	0,011	0,003	3,28E-05	1,89E-06	460	180	145	77	460	180	145
500,00	773,00	16,8972355	0,112	0,017	0,011	0,003	3,35E-05	1,98E-06	450	176	142	75	450	176	142
520,00	793,00	16,4710757	0,114	0,017	0,011	0,003	3,42E-05	2,08E-06	441	172	139	74	441	172	139
540,00	813,00	16,0658832	0,117	0,018	0,012	0,003	3,49E-05	2,17E-06	432	169	136	72	432	169	136
560,00	833,00	15,6801477	0,120	0,018	0,012	0,003	3,56E-05	2,27E-06	424	165	133	71	424	165	133
580,00	853,00	15,3125006	0,123	0,019	0,012	0,003	3,63E-05	2,37E-06	416	162	131	69	416	162	131
600,00	873,00	14,9616988	0,126	0,019	0,012	0,004	3,70E-05	2,47E-06	408	159	129	68	408	159	129
620,00	893,00	14,6266103	0,129	0,020	0,013	0,004	3,76E-05	2,57E-06	401	156	126	67	401	156	126
640,00	913,00	14,3062026	0,132	0,020	0,013	0,004	3,83E-05	2,68E-06	394	154	124	66	394	154	124
660,00	933,00	13,9995316	0,135	0,021	0,013	0,004	3,90E-05	2,78E-06	387	151	122	65	387	151	122
680,00	953,00	13,7057324	0,138	0,021	0,014	0,004	3,96E-05	2,89E-06	381	149	120	63	381	149	120
700,00	973,00	13,4240113	0,140	0,021	0,014	0,004	4,02E-05	3,00E-06	375	146	118	62	375	146	118

p	80 bar		$\rho_{\text{ideal}}$ kg/m <sup>3</sup>	v bei Innendurchmesser m/s		$\eta$ (Pa s)	v m <sup>2</sup> /s	Re bei Innendurchmesser			
	T °C	T K		0,008 m	0,0205 m			0,0254 m	0,008 m	0,0205 m	0,0254 m
300,00	573,00	60,7867971	0,031	0,005	0,003	0,001	4,30E-07	577	225	182	96
320,00	593,00	58,7366521	0,032	0,005	0,003	0,001	4,59E-07	560	218	176	93
340,00	613,00	56,820285	0,033	0,005	0,003	0,001	4,88E-07	543	212	171	91
360,00	633,00	55,0250154	0,034	0,005	0,003	0,001	5,19E-07	528	206	166	88
380,00	653,00	53,3397163	0,035	0,005	0,004	0,001	5,50E-07	514	201	162	86
400,00	673,00	51,7545835	0,036	0,006	0,004	0,001	5,82E-07	501	196	158	84
420,00	693,00	50,2609448	0,038	0,006	0,004	0,001	6,14E-07	489	191	154	81
440,00	713,00	48,8511006	0,039	0,006	0,004	0,001	6,47E-07	477	186	150	80
460,00	733,00	47,518192	0,040	0,006	0,004	0,001	6,80E-07	466	182	147	78
480,00	753,00	46,2560886	0,041	0,006	0,004	0,001	7,15E-07	456	178	144	76
500,00	773,00	45,0592946	0,042	0,006	0,004	0,001	7,50E-07	447	174	141	74
520,00	793,00	43,9228685	0,043	0,007	0,004	0,001	7,85E-07	437	171	138	73
540,00	813,00	42,8423551	0,044	0,007	0,004	0,001	8,21E-07	429	167	135	71
560,00	833,00	41,8137272	0,045	0,007	0,004	0,001	8,58E-07	420	164	132	70
580,00	853,00	40,833335	0,046	0,007	0,005	0,001	8,95E-07	413	161	130	69
600,00	873,00	39,8978634	0,047	0,007	0,005	0,001	9,33E-07	405	158	128	68
620,00	893,00	39,0042942	0,048	0,007	0,005	0,001	9,71E-07	398	155	125	66
640,00	913,00	38,1498737	0,049	0,008	0,005	0,001	1,01E-06	391	153	123	65
660,00	933,00	37,3320844	0,050	0,008	0,005	0,001	1,05E-06	385	150	121	64
680,00	953,00	36,5486199	0,052	0,008	0,005	0,001	1,09E-06	379	148	119	63
700,00	973,00	35,7973635	0,053	0,008	0,005	0,001	1,13E-06	373	145	117	62

## Anhang B

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  ist strömungsabhängig und wird nach 52 errechnet:

$$\alpha_K = \frac{Nu \cdot \lambda_{Gas}}{d} \quad 52$$

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient [W/m <sup>2</sup> K]
$Nu$	Nusselt-Zahl
$d$	Durchmesser [m]
$\lambda_{Gas}$	Wärmeleitfähigkeit des Gases/Fluids [W/(m·K)]

Die Nusselt-Zahl charakterisiert den Wärmetransport durch die Grenzschicht und wird im Falle einer laminaren Strömung nach Gleichung 53 errechnet: [GLÜ-90]:

$$Nu = \left[ 49,028 + 4,173 \operatorname{Re} \operatorname{Pr} \frac{d}{L} \right]^{0,333} \quad 53$$

mit

$$\operatorname{Pr} = \frac{\nu}{\lambda_{Gas}} \rho c_p = \frac{\eta c_p}{\lambda_{Gas}} \quad 54$$

$\operatorname{Re}$	Reynoldszahl
$\operatorname{Pr}$	Prandtl-Zahl
$L$	Länge des Rohres [m]
$d$	Durchmesser [m]
$c_p$	Wärmekapazität des Gases [J/ kg]
$\rho$	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$\lambda_{Gas}$	Wärmeleitfähigkeit des Gases/Fluids [W/(m·K)]
$\nu$	kinematische Viskosität [Pa s]
$\eta$	dynamische Viskosität [m <sup>2</sup> /s]

Für  $c_p$  des H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Gemisches wurde aus den Daten der reinen Stoff für eine Druck von 30 bar ein Wert von 1,5 kJ/(kgK) und für 80 bar ein Wert von 0,85 kJ/(kgK) eingesetzt. Für die Kalkulation der Wärmeleitfähigkeit des Gases/Fluids  $\lambda_{Gas}$  wurde die Näherungsgleichung nach Lehmann [VER-86] für mäßig komprimierte Gasmische von unpolaren oder schwach polaren mit polaren Stoffen verwendet.

$$\lambda_{Gas} = \left( \sum_{i=1}^k x_i \lambda_i^o \right) \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^k x_{i,p} - \left( \sum_{i=1}^k x_{i,p} \right)^2}{3,5} \right) \quad 55$$

$x_{i,p}$	Molenbruch der i-ten polaren Komponente
$n$	Anzahl aller Komponenten
$k$	Anzahl der polaren Komponenten

## Anhang C:

Porositäten bei 1 bar, 30 bar und 80 bar Druck:

Tabelle C1:

1 bar										
°C	13CrMo44	±	T24	±	T92	±	X20CrMoV12-		VM12	
							1	±	SHC	±
550	5,6	0,91	2,1	0,91	1,1	0,47	2,3	0,72	1,2	0,48
600	2,8	0,55	4,4	2,02	2,0	0,40	1,4	0,53	2,2	1,32
650	2,3	1,13	5,8	2,13	1,9	0,50	1,8	0,96	2,1	1,16

Tabelle C2:

30 bar									
°C	13CrMo44	±	T24	±	T92	±	VM12 SHC		
							±	±	±
500	0,4	0,26	2,0	0,91	0,9	0,70	0,3	0,32	
550	0,9	0,54	1,5	0,62	4,8	1,46	1,2	0,57	
575	2,1	0,57	2,1	0,55	4,7	2,35	0,5	0,44	
600	2,3	0,63	3,1	0,51	6,9	1,32	1,8	1,32	
625			7,4	1,42	7,9	2,64	1,8	2,41	
650					13,1	2,33			

Tabelle C3:

80bar				
°C	T92	±	VM12	
			SHC	±
500	1,6	1,25	2,5	1,58
550	0,5	0,39	2,1	1,14
575	2,5	3,57	1,7	0,50
600	3,5	1,97	1,6	0,54
625	3,8	3,23	5,7	3,61
650	3,8	1,34		

## Anhang D:

Die Kalkulation der Selbstdiffusionskoeffizienten wurde mit der Chapman-Enskog-Weissman Gleichung (Gleichung 56) und zum Vergleich mit der Methode nach Slattery und Bird (Gleichung 57) durchgeführt [VER-86].

$$D_{11}^0 = 1,32 \cdot 10^{-3} \frac{RT\eta^0}{Mp} \quad 56$$

$$D_{11}^0 p = 1,806 \cdot 10^{-8} M^{-1/2} p_c^{2/3} T_c^{-0,99} T^{1,823} \quad 57$$

mit	M	Molmasse [kg/mol]
	R	universelle Gaskonstante
	$\eta^0$	Viskosität
	p	Druck
	T	Temperatur
	$p_c$	kritischer Druck
	$T_c$	kritische Temperatur

Tabelle D1: **Berechnung von Selbstdiffusionskoeffizienten** [NIS-09] [VER-86]

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$\eta^0$ , 80 bar, 500°C	<b>3,46E-05</b>		<b>2,88E-05</b>	<b>4,18E-05</b>	<b>1,71E-05</b>
$\eta^0$ , 80 bar, 600°C	<b>3,78E-05</b>		<b>3,30E-05</b>	<b>4,53E-05</b>	<b>1,86E-05</b>
M	44	28	18	32	2
p / MPa	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
T (500°C), K	<b>773</b>	<b>773</b>	<b>773</b>	<b>773</b>	<b>773</b>
T (600°C), K	<b>873</b>	<b>873</b>	<b>873</b>	<b>873</b>	<b>873</b>
R / (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	8,3145	8,3145	8,3145	8,3145	8,3145
Pc / MPa	7,382	3,499	647,3	5,056	1,297
Tc/ K	304,2	132,9	22,12	154,7	33,2
Tr / 500°C	2,541091387	5,816403311	34,94575045	4,996767938	23,28313253
Tr / 600°C	2,869822485	6,568848758	39,46654611	5,643180349	26,29518072
Selbstdiffusionskonstanten / (m <sup>2</sup> /s)					
500°C, 80 bar					
Weismann	8,34568E-07		1,69693E-06	1,38425E-06	9,07075E-06
Slattery, Bird	8,27004E-07	1,43067E-06		1,47168E-06	1,09051E-05
600°C, 80 bar					
Weismann	1,02876E-06		2,19352E-06	1,69379E-06	1,11209E-05
Slattery, Bird	1,03235E-06	1,7859E-06		1,83709E-06	1,36128E-05

Die eingesetzten Daten mit den dazugehörigen Quellen sind in Tabelle D2 und D3 aufgelistet:

Tabelle D2: Potentialparameter und molare Massen der einzelnen Gaskomponenten

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
	Gruppe M			Gruppe A	
$\sigma$ in 10-10 m	3,941	3,69	2,641	3,467	2,827
$\varepsilon/k$ in K	195,2	91,7	809,1	106,7	59,7
M	44	28	18	32	2
<b>x(600°C, 80 bar)</b>	<b>0,69968051</b>	<b>1,01317E-09</b>	<b>0,30031949</b>	<b>1,08605E-09</b>	<b>1,17631E-09</b>

Tabelle D3: Potentialparameter der Gruppen A und M

$\varepsilon(\text{gr M})/k$ in K	300,675		$\sigma$ (gr.M) in 10 <sup>-10</sup> m	3,43475
$\varepsilon(\text{gr A})/k$ in K	59,7		$\sigma$ (gr.A) in 10 <sup>-10</sup> m	2,827
$\varepsilon_{ik}$ in K	133,9787		$\sigma_{ik}$ in 10-10 m	3,130875

Berechnungsbeispiel: 600 °C, 80 bar

$$\varepsilon_{ik} = (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_k)^{1/2}$$

$$\varepsilon_{ik} = (59,7 \cdot 300,675)^{1/2}$$

$$\varepsilon_{ik} = 133,978$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{ik}}$$

$$T^* = \frac{k \cdot 873}{133,978} \left[ \frac{K}{K} \right]$$

$$T^* = 6,516$$

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = 1,121 \cdot (T^*)^{-0,171}$$

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = 1,121 \cdot (6,516)^{-0,171}$$

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = 0,878$$

$$\sigma_{ik} = \frac{(\sigma_i + \sigma_k)}{2}$$

$$\sigma_{ik} = \frac{(3,43475 + 2,827) \cdot 10^{10}}{2} [m]$$

$$\sigma_{ik} = 3,131 \cdot 10^{-10} m$$

$$M_{i,k} = \sum_{i,k} x_{i,k} M_{i,k}$$

$$M_A = 2 g / mol$$

$$M_M = x_{CO_2} M_{CO_2} + x_{CO} M_{CO} + x_{H_2O} M_{H_2O} + x_{O_2} M_{O_2}$$

$$M_M = 36,19 g / mol$$

$$D_{ik} = 2,6280 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{M_i + M_k}{2M_i M_k}} T^3 \cdot \frac{1}{p \sigma_{ik}^2 \Omega^{(1,1)*}}$$

$$D_{ik} = 2,6280 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{2 + 36,19}{2 \cdot 2 \cdot 36,19}} 873^3 \cdot \frac{1}{80 \cdot 3,131^2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,878} \left[ \left( \frac{g mol}{mo \lg} K^3 \right)^{1/2} \frac{1}{barm^2} \right]$$

$$D_{ik} = 0,05056 cm^2 / s$$

## Anhang E:

Beispiel: Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten bei 30 bar, 600 °C, 50 Volumenprozent  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ist rund

Fugazität von Sauerstoff im Gasgemisch

Temperatur / °C Druck / bar	500	525	550	575	600	625	650
1	2,12E-10	4,91E-10	1,08E-09	2,30E-09	4,68E-09	9,19E-09	1,00E-04
30	2,05E-09	4,74E-09	1,05E-08	2,22E-08	4,52E-08	8,87E-08	1,00E-04
80	3,94E-09	9,11E-09	2,01E-08	4,27E-08	8,69E-08	1,71E-07	1,00E-04

Volumendiffusionskoeffizient  $\text{cm}^2/\text{s}$  von Eisenionen in Magnetit

Temperatur / °C Druck / bar	500	525	550	575	600	625	650
1	4,33E-08	3,83E-08	3,43E-08	3,10E-08	2,82E-08	2,59E-08	2,39E-08
30	1,96E-07	1,74E-07	1,55E-07	1,40E-07	1,28E-07	1,17E-07	1,09E-07
80	3,03E-07	2,69E-07	2,40E-07	2,17E-07	1,98E-07	1,82E-07	1,68E-07

Volumendiffusionskoeffizient  $\text{cm}^2/\text{s}$  von Eisenionen in  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Temperatur / °C Druck / bar	500	525	550	575	600	625	650
1	4,33E-14	3,83E-14	3,43E-14	3,10E-14	2,82E-14	2,59E-14	2,39E-14
30	1,96E-13	1,74E-13	1,55E-13	1,40E-13	1,28E-13	1,17E-13	1,09E-13
80	3,03E-13	2,69E-13	2,40E-13	2,17E-13	1,98E-13	1,82E-13	1,68E-13

Auszug aus dem Mathcad-Programm (Mathcad Professional):

Eingabedaten

Formfaktor (1/3 f. Kugel, 1/2 unendlich lange Zylinder, 0 unendlich flache Lamelle)

$$FK := \frac{1}{3} \quad FZ := \frac{1}{2} \quad FL := 0$$

$\xi$  Winkel zwischen Zylinderachse oder Lamellenebenen und äußerem Feld. Feld ist der treibende Gradient. Für Kugeln  $\xi = 0$

$$\xi := 0$$

$$\begin{aligned} \text{Porosität PK, PZ, PL} & \quad PK := 0.5 \\ & \quad PZ := 0 \\ & \quad PL := 0 \end{aligned}$$

Eigenschaft x der Mischung aus den Einzelkomponenten 1 und 2 mit den Eigenschaften  $x_1$  und  $x_2$ .  $x_1$  ist die Matrix und  $x_2$  ist die verteilte Phase.

$$\begin{aligned} x_1 &:= 1.28 \cdot 10^{-7} \\ x_2 &:= 1.28 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Exponenten für Bestimmungsgleichung

$$n := \frac{\left[1 - (1 - F) \cdot (\cos(\xi))^2 - 2 \cdot F \cdot \left[1 - (\cos(\xi))^2\right]\right]}{\left[2 \cdot F \cdot \left[1 - (\cos(\xi))^2\right] + (1 - F) \cdot (\cos(\xi))^2\right]} \quad n = 0.5$$

$$S := \frac{[F \cdot (1 - 2 \cdot F)]}{\left[1 - (1 - F) \cdot (\cos(\xi))^2 - 2 \cdot F \cdot \left[1 - (\cos(\xi))^2\right]\right]} \quad S = 0.333$$

$$Z := S - 1 + \frac{[(1 - F) \cdot 2 \cdot F]}{\left[2 \cdot F \cdot \left[1 - (\cos(\xi))^2\right] + (1 - F) \cdot (\cos(\xi))^2\right]} \quad Z = 0$$

$$\text{POL}(x) := \left(\frac{x1}{x}\right)^S \cdot \left[\frac{(x2 - x)}{x2 - x1}\right] \cdot \left[\frac{(x + n \cdot x2)}{(x1 + n \cdot x2)}\right]^Z - (1 - PK)$$

$$a := \min(x1, x2)$$

$$b := \max(x1, x2)$$

Neuer Matrixwert mit kugelnahen Poren/Phasen

$$xK1 := \text{wurzel}(\text{POL}(x), x, a, b)$$

**Ergebnis mit 1 Mischung**

$$xK1 = 4.525 \times 10^{-8}$$

## Anhang F:

Beispiel: Berechnung der parabolischen Wachstumskonstanten bei 30 bar, 600 °C in Magnetit

Fugazität von Sauerstoff im Gasgemisch

Temperatur / °C Druck / bar	500	525	550	575	600	625	650
1	2,12E-10	4,91E-10	1,08E-09	2,30E-09	4,68E-09	9,19E-09	1,00E-04
30	2,05E-09	4,74E-09	1,05E-08	2,22E-08	4,52E-08	8,87E-08	1,00E-04
80	3,94E-09	9,11E-09	2,01E-08	4,27E-08	8,69E-08	1,71E-07	1,00E-04

Volumendiffusionskoeffizient cm<sup>2</sup>/s von Eisenionen in Magnetit

Temperatur / °C Druck / bar	500	525	550	575	600	625	650
1	4,33E-08	3,83E-08	3,43E-08	3,10E-08	2,82E-08	2,59E-08	2,39E-08
30	1,96E-07	1,74E-07	1,55E-07	1,40E-07	1,28E-07	1,17E-07	1,09E-07
80	3,03E-07	2,69E-07	2,40E-07	2,17E-07	1,98E-07	1,82E-07	1,68E-07

Volumendiffusionskoeffizient cm<sup>2</sup>/s von Sauerstoffionen in Magnetit

Temperatur / °C Druck / bar	500	525	550	575	600	625	650
1	2,27E-15	2,47E-15	2,67E-15	2,87E-15	3,08E-15	3,28E-15	3,49E-15
30	2,27E-15	2,47E-15	2,67E-15	2,87E-15	3,08E-15	3,28E-15	3,49E-15
80	2,27E-15	2,47E-15	2,67E-15	2,87E-15	3,08E-15	3,28E-15	3,49E-15



$$k_p = \frac{3}{4} \left( D_{O^{2-}}^0 \cdot a_{O_2}^{\frac{2}{3}} + D_{Fe^{2+}}^0 \cdot a_{O_2}^{\frac{2}{3}} \right)$$

$$k_p = \frac{3}{4} \left( 3,08 \cdot 10^{-15} \cdot (4,52 \cdot 10^{-8})^{\frac{2}{3}} + 1,28 \cdot 10^{-7} \cdot (4,52 \cdot 10^{-8})^{\frac{2}{3}} \right)$$

$$k_p = 1,21 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

## Anhang G:

Beispiel:, Berechnung des der parabolischen Wachstumskonstanten einer zweischichtigen Oxids aus Magnetit und Wüstit bei 30 bar, 600 °C

Parabolische Wachstumskonstanten für Magnetit

T, °C	500	525	550	575	600	625	650
1 bar	1,15E-14	1,79E-14	2,72E-14	4,05E-14	5,92E-14	8,53E-14	1,21E-13
30 bar	2,37E-13	3,68E-13	5,58E-13	8,32E-13	1,22E-12	1,75E-12	2,48E-12
80 bar	5,67E-13	8,79E-13	1,33E-12	1,99E-12	2,91E-12	4,19E-12	5,94E-12

Parabolische Wachstumskonstanten für Wüstit

1 bar	3,08E-12	6,44E-12	1,29E-11	2,49E-11	4,61E-11	8,27E-11	1,44E-10
30 bar	4,49E-12	9,40E-12	1,88E-11	3,63E-11	6,73E-11	1,21E-10	2,10E-10
80 bar	5,01E-12	1,05E-11	2,10E-11	4,05E-11	7,51E-11	1,35E-10	2,34E-10

$$\sqrt{K_p^{gesamt}} = \sqrt{k_p^{Fe_3O_4}} + \sqrt{k_p^{FeO}}$$

$$\sqrt{K_p^{gesamt}} = \sqrt{1,22 \cdot 10^{-12}} + \sqrt{6,73 \cdot 10^{-11}}$$

$$\sqrt{K_p^{gesamt}} = 8,66 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

## Anhang H:

Berechnung der Auftreffrate von Molekülen auf die Innenwandoberfläche

Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle hängt unter anderem von der Temperatur ab:

$$\frac{m_{Gas} \cdot \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad 58$$

$m_{Gas}$	Masse des Gases [kg]
$\bar{v}$	mittlere Molekülgeschwindigkeit [m/s]
$k$	Boltzmannkonstante [J/K]
$T$	Temperatur [K]

$$m_{Gas} = \frac{1}{N_A} (0,3 M_{H_2O} + 0,7 M_{CO_2}) \quad 59$$

$N_A$  Avogadro-Konstante [1/mol]

$M_{H_2O}$  molare Masse von Wasser [g/mol]  
 $M_{CO_2}$  molare Masse von Kohlendioxid [g/mol]

Damit errechnet sich die mittlere Molekülgeschwindigkeit zu:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad 60$$

Die Stoßzahl an einer der sechs Würfelflächen ergibt sich dann:

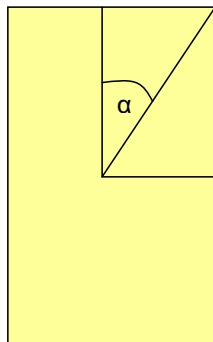
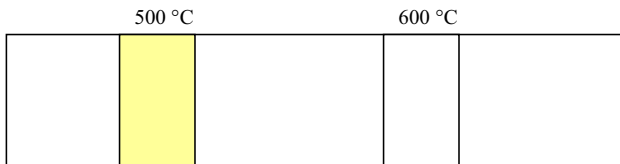
$$z = \frac{n}{6} \bar{v} \Delta t A \quad 61$$

$\Delta t$  ... Zeitintervall [s]  
 $A$  ... Gesamtfläche [m<sup>2</sup>]

Der Vorfaktor  $\frac{n}{6}$  muss modifiziert werden, da die Stosszahl auf die Innenoberfläche eines Rohres bezogen werden muss:

$$z = \left( \frac{\alpha A_m}{(90 - \alpha) A_g} \right) n \bar{v} \Delta t A_o \quad 62$$

$A_m$  Manteloberfläche [m<sup>2</sup>]  
 $A_g$  Grundfläche [m<sup>2</sup>]  
 $A_o$  Oberfläche [m<sup>2</sup>]  
 $\alpha$  Winkel gemäß Abbildung H1



E1 Unterteilung des Rohres in Segmenten mit dem Winkel  $\alpha$ , der den Übergang von Mantelfläche zur Grundfläche festlegt

Ein Segment ist 1 cm lang und hat aufgrund der unterschiedlichen Rohrdurchmesser variierende Driftgeschwindigkeiten des Gases und Stoßzahlen an der Rohroberfläche. Aus der Driftgeschwindigkeit  $v_{\text{Drift}}$  wurde die Verweilzeit  $\Delta t$  errechnet, in der das Gas ein Segment durchläuft.

	Einheit
$N_A$	$6,02E+23 \text{ mol}^{-1}$
$k$	$1,38E-23 \text{ J/K}$
$m_{\text{Gas}}$	$6,01E-26 \text{ kg}$
$T(500 \text{ °C})$	$773 \text{ K}$
$T(600 \text{ °C})$	$873 \text{ K}$
$R$	$8,31E+00 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\bar{v}(500 \text{ °C})$	<u><math>729,8206158 \text{ m/s}</math></u>
$\bar{v}(600 \text{ °C})$	<u><math>775,5923235 \text{ m/s}</math></u>
$A_m(di=0,008m)$	$0,000251429 \text{ m}^2$
$A_m(di=0,048m)$	$0,001508571 \text{ m}^2$
$A_g(di=0,008m)$	$5,02857E-05 \text{ m}^2$
$A_g(di=0,048m)$	$1,81E-03 \text{ m}^2$
$A_o(di=0,008m)$	$0,000352 \text{ m}^2$
$A_o(di=0,048m)$	$0,005129 \text{ m}^2$
$\alpha(1 \text{ bar})$	
$\alpha$	
$(di=0,008m)$	$51,34 \text{ °}$
$\alpha$	
$(di=0,048m)$	$11,77 \text{ °}$

Druck	Temperatur °C	$v_{\text{drift}}$ für $d_i / m$		$\Delta t / s$		n / mol		z / (m/s)	
		0,008	0,048	0,008	0,048	0,008	0,048		
1	500	0,5	0,5	0,02	0,02	0,00108	0,00108		
1	600	0,5	0,5	0,02	0,02	0,00095	0,00095		
30	500	0,111	0,0031	0,09	3,23	0,00023	0,00845	3,86E-06	3,00E-02
30	600	0,126	0,0035	0,08	2,86	0,00021	0,00748	3,03E-06	2,35E-02
80	500	0,042	0,0012	0,24	8,6	0,00063	0,02253	2,55E-04	9,10E-02
80	600	0,047	0,0013	0,21	7,62	0,00055	0,01995	2,00E-04	7,13E-02

### Anhang I:

$$c(x,t) - c_0 = \frac{c' - c_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

63

mit  $c = c_0$  für  $x > 0, t = 0$

$c'$  für  $x < 0, t = 0$

Entwicklung mit Taylor-Reihe unter Berücksichtigung des ersten Gliedes:

$$c(x,t) - c_0 = \frac{c' - c_0}{2} \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad 64$$

umgeformt ergibt sich:

$$x = \left( \frac{-c(x,t)}{c' - c_0} + \frac{c_0}{c' - c_0} + 1 \right) \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{Dt} \quad 65$$

Randbedingung:

$$c(x,t) = c_0$$

$c' = c_L$  mit  $c_L$  ... Löslichkeit im Grundmaterial

$$x = \left( \frac{-c_0}{c_L - c_0} + \frac{c_0}{c_L - c_0} + 1 \right) \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{Dt} \quad 66$$

## Danksagung

Bei dieser Arbeit haben mich viele Kollegen und Förderer unterstützt. Im Einzelnen möchte ich dabei nennen:

Zu aller erst gilt mein größter Dank meinen Eltern und meiner Familie, die mich auf meinem Weg immer unterstützt und mir den Rücken gestärkt haben.

Herrn Dr. Axel Kranzmann, Leiter der Fachgruppe Struktur und Gefüge von Werkstoffen, danke ich ganz besonders für seine Betreuung, seine kontinuierliche Unterstützung, für die Entwicklungsmöglichkeiten zum leitenden Wissenschaftler aber auch die umfassende Bildung in Technik und Projektorganisation.

Herrn Professor Seifert, Leiter der Arbeitsgruppe „Angewandte Werkstoffwissenschaft“ am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie Freiberg, möchte ich meinen Dank aussprechen für seine Betreuung. Die regelmäßigen Darlegungen und Diskussionen zu meiner Arbeit sowie die wissenschaftlichen Anregungen haben mir bei der Erstellung meiner Dissertation sehr geholfen.

Dem Team um das Projekt 5166 (Beurteilung d. Einflusses hoher Temperaturen u. hoher Prozessdrücke auf d. Werkstoffalterung in CO<sub>2</sub>-armen Kraftwerken mit sauerstoffangereicherter Verbrennung) möchte ich besonderen Dank aussprechen. Ohne Heike Nitschke, Wencke Schulz, Romeo Saliwan-Neumann, Gabriele Oder, Ingrid Urban und Helmut Walther wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Den Mitarbeitern der Fachgruppe V.1, Frau Dr. Renate Müller von der Fachgruppe VII.3, den Konstrukteuren Herrn Dipl.-Ing. Bernstein und Herrn Dipl.-Ing. Schlau sowie dem technischen Personal aus dem Bereich Wissenschaftlicher Gerätebau möchte ich für ihren kontinuierlichen Beitrag danken. Ganz besonderer Dank gilt Herrn Hollesch, der für die Auftragkoordinierung im Bereich Wissenschaftlicher Gerätebau verantwortlich ist und für die schnelle Fertigung von Proben und Geräten gesorgt hat.

Ganz besonders möchte ich der Firma Vallorec & Mannesmann Tubes für die Bereitstellung der Testmaterialien aber auch die fruchtbaren fachlichen Diskussionen danken.