

Korrosions- und Aufkohlungsprozesse von Dampferzeuger- Werkstoffen unter Berücksichtigung der Aschedepositionen

Von der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Alexander Lisk

geboren am 22.11.1976 in Bautzen

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Lappus
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans Joachim Krautz
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Sabine Weiß
Gutachter: Prof. und Direktor Dr. rer. nat. Axel Kranzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19.11.2013

Vorwort

Diese Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Forschungsgruppenleiter am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus entstanden. Dabei haben mich viele Kollegen und Förderer unterstützt, bei denen ich mich mit dem Vorwort gern bedanken möchte:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Joachim Krautz, Inhaber des Lehrstuhls Kraftwerkstechnik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, möchte ich meinen besonderen Dank für die Möglichkeit zur Promotion und die damit verbundene Betreuung aussprechen. Des Weiteren danke ich ihm für die Entwicklungsmöglichkeiten zum leitenden Wissenschaftler, sein entgegen gebrachtes Vertrauen und die unschätzbaren Erfahrungen für das weitere Berufsleben.

Ich danke den technischen Mitarbeitern Raimo Kaufmann und Martin Baldzer für die Diskussion des Versuchsaufbaus und ihre tatkräftige Unterstützung bei dessen Realisierung. Darüber hinaus für ihre Mitwirkung bei der mit mancher Nachtschicht verbundenen Versuchsdurchführung sowie dessen Nachbereitung. Darüber hinaus gilt mein Dank Michelle Grütza und Doris Seifert für die Analyse der Brennstoff- und Ascheproben.

Besonders danken möchte ich Kristin Schierack. Sie hat als Kollegin am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik meine allergrößte Wertschätzung.

Herrn Dr. rer. nat. Axel Kranzmann, Leiter der Fachgruppe Struktur und Gefüge von Werkstoffen an der Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung Berlin, danke ich für die wissenschaftliche Betreuung, seine kontinuierliche Unterstützung und die anregenden Diskussionen während der Realisierung dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr.-Ing. Sabine Weiß, Inhaberin des Lehrstuhls Metallkunde und Werkstofftechnik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und die Übernahme der Gutachtertätigkeit im Rahmen meines Promotionsverfahrens.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Lappus, Inhaber des Lehrstuhls Regelungssysteme und Leitetchnik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meiner Mutter Annerose, welche selbst in den schwierigsten Lebenslagen zu mir gestanden und mich stets gefördert hat. Meinem Großvater Willi für seine Unterstützung und Begleitung. Letztendlich meiner Frau Anke für ihr Verständnis, ihre Geduld und das sie mir jederzeit einen Rückhalt gegeben hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Aufgabenstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Strategische Ausrichtung der künftigen Kraftwerkstechnik.....	3
1.3	Zielstellung der Arbeit	5
1.4	Herangehensweise und Lösungsstrategie	6
2	Grundlagen und Stand des Wissens.....	9
2.1	Definition und volkswirtschaftliche Dimension der Korrosion	9
2.2	Hochtemperaturkorrosion	10
2.2.1	Einführung	10
2.2.2	Thermodynamische Grundlagen	12
2.2.3	Wachstumsgesetz	19
2.2.3.1	Lineares Wachstumsgesetz	19
2.2.3.2	Parabolisches Wachstumsgesetz	20
2.2.4	Phasendiagramme	21
2.2.4.1	Allgemeines	21
2.2.4.2	Phasendiagramme für Zweistoffsysteme	22
2.2.4.3	Phasendiagramme für Dreistoffsysteme	27
2.2.4.4	Das Doppel-Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff.....	28
2.2.5	Korrosionsarten	32
2.2.5.1	Oxidation	33
2.2.5.2	Aufschwefelung.....	38
2.2.5.3	Aufkohlung	43
2.3	Einflussfaktoren auf die Korrosionsraten	46
3	Experimentelle Durchführung.....	48
3.1	Beschreibung der Versuchsanlagen, Messtechnik, Brennstoffe und Werkstoffe	48
3.1.1	500 kW _{th} -Technikumanlage	48
3.1.2	Labor-Korrosionsversuchsstand	54
3.1.3	Lausitzer Trockenbraunkohle	57
3.1.4	Eingesetzte Werkstoffe.....	58
3.2	Versuchsdurchführung	61
3.2.1	Auslagerungsbedingungen in der Technikumanlage	61
3.2.2	Auslagerungsbedingungen im Laborversuchsstand.....	62
3.3	Voruntersuchungen zur Bestimmung der Auslagerungspositionen.....	63
3.3.1	Bestimmung der Auslagerungsposition der Werkstoffproben in der Technikumanlage	63
3.3.2	Bestimmung der Auslagerungsposition der Werkstoffproben im Rohrofen	66
4	Versuchsergebnisse	68
4.1	Probenpräparation und Analysentechnik.....	68
4.2	Röntgendiffraktometrie	69
4.2.1	Qualitative Röntgendiffraktometrie	69
4.2.2	Quantitative Röntgendiffraktometrie	72
4.3	Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse nach Auslagerung in der Technikumanlage	74
4.3.1	Werkstoff 16Mo3	74
4.3.2	Werkstoff 13CrMo4-5	75
4.3.3	Werkstoff 10CrMo9-10	76
4.3.4	Werkstoff 7CrMoVTiB10-10.....	77
4.3.5	Werkstoff VM12SHC	79

4.3.6	Fazit der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen nach 110 Stunden Auslagerungszeit.....	80
4.3.7	Werkstoffaufkohlung.....	81
4.4	Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse nach Auslagerung im Laborversuchsstand	82
4.4.1	Werkstoff 16Mo3	82
4.4.2	Werkstoff 13CrMo4-5	83
4.4.3	Werkstoff 10CrMo9-10	85
4.4.4	Werkstoff 7CrMoVTiB10-10.....	88
4.4.5	Werkstoff VM12SHC	90
4.4.6	Fazit der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit	92
4.4.7	Werkstoffaufkohlung.....	93
4.5	EBSD/EDS-Analysen ausgewählter Werkstoffproben nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit	93
4.5.1	EBSD/EDS-Analysen am Werkstoff 16Mo3	93
4.5.2	EBSD/EDS-Analysen am Werkstoff VM12SHC	100
4.5.3	Fazit der EBSD/EDS-Analysen	107
4.6	Ergebnisse der Messungen zur Wandstärke und Oxidschicht-dicke nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit.....	109
5	Thermochemische Modellierung der Korrosionsvorgänge	114
5.1	Einführung	114
5.2	Modellierung der Gasphase und Reaktionen mit den Aschedepositionen (Schritt 1 und 2).....	115
5.3	Stabilitätsdiagramme	119
5.4	Reaktionen innerhalb der Asche- und Oxidschicht (Schritt 3)	123
5.5	Reaktionen mit dem Grundwerkstoff (Schritt 4).....	127
5.6	Fazit thermochemische Modellierung	128
6	Diskussion	130
6.1	Parabolische Wachstumskonstanten und aufgetretene Werkstoffverluste.....	130
6.2	Herausbildung und Wachstum der Oxidschichten.....	131
6.2.1	Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4)	131
6.2.2	Wüstit (Fe_xO).....	132
6.2.3	Eisen-Chrom-Spinell (FeCr_2O_4).....	132
6.2.4	Sulfate und Sulfide (CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeS , FeS_2)	133
6.2.5	Aufkohlung	134
6.3	Oxidschichtzusammensetzung und -aufbau.....	134
6.4	Oxidschichtdicke.....	136
6.5	Vergleich werkstofftechnische Analysenergebnisse und thermochemische Modellierung	137
6.6	Gesamtbewertung und Einordnung der Korrosionsprozesse in die Grundtypen der Hochtemperaturkorrosion	140
7	Zusammenfassung	143
8	Literaturverzeichnis	144
9	Anhang.....	149

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Entwicklung der energiebedingten CO ₂ -Emissionen	2
Abbildung 1.2:	CO ₂ -Reduzierungen bei Kohlekraftwerken durch Wirkungsgradsteigerung und CCS-Technologien	3
Abbildung 2.1:	Erwünschter Belagenaufbau auf Verdampfer- und Überhitzerheizflächen.....	11
Abbildung 2.2:	Stofftransport durch Deposition und Permeation.....	11
Abbildung 2.3:	Isothermer Schnitt des Systems CaSO ₄ - K ₂ SO ₄ - Na ₂ SO ₄ bei T = 490°C und p = 1 bar	14
Abbildung 2.4:	Isothermer Schnitt des Systems CaSO ₄ - K ₂ SO ₄ - Na ₂ SO ₄ bei T = 900°C und p = 1 bar	14
Abbildung 2.5:	Isothermer Schnitt des Systems CaSO ₄ -K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ bei T = 490°C und p = 1 bar	15
Abbildung 2.6:	Isothermer Schnitt des Systems CaSO ₄ -K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ bei T = 900°C und p = 1 bar	15
Abbildung 2.7:	Ellingham-Richardson-Diagramm für ausgewählte Oxidationsreaktionen .	18
Abbildung 2.8:	Idealisierte kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation..	19
Abbildung 2.9:	Abkühlverhalten von ein- und zweiphasigen Systemen	22
Abbildung 2.10:	Zweistoffsystem – vollkommene Unlöslichkeit im flüssigen und festen Zustand.....	23
Abbildung 2.11:	Zweistoffsystem – vollkommene Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand	23
Abbildung 2.12:	Zweistoffsystem – vollkommene Löslichkeit im flüssigen und vollkommene Unlöslichkeit im festen Zustand.....	25
Abbildung 2.13:	Zweistoffsystem – System mit begrenzter Randlöslichkeit.....	26
Abbildung 2.14:	Peritektisches System	27
Abbildung 2.15:	Projektionsdarstellung anhand des Dreistoffsystems Bi-Pb-Sn mit Schnitten	28
Abbildung 2.16:	Stabiles Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff und metastabiles Phasendiagramm Eisen-Eisenkarbid.....	29
Abbildung 2.17:	Zustandsfelder im System Eisen - Eisenkarbid	31
Abbildung 2.18:	Einteilung der Hochtemperaturkorrosion in ihre Grundtypen	32
Abbildung 2.19:	Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff.....	33
Abbildung 2.20:	Eisenoxidation und Deckschichtaufbau bei Temperaturen oberhalb 570°C ..	34
Abbildung 2.21:	Entwicklung der parabolischen Wachstumskonstanten und der Oxidschichtaufbau in Abhängigkeit des Chromgehaltes bei 1.000°C und 0,13 bar Sauerstoff.....	35
Abbildung 2.22:	Schematische Darstellung der parabolischen Wachstumskonstante als Funktion des Chromgehaltes im Temperaturbereich von 550-650°C /63/..	37
Abbildung 2.23:	Vergleich der parabolischen Wachstumskonstanten verschiedener Metalle bei der Oxidation und der Sulfidierung	39
Abbildung 2.24:	Abhängigkeit des Aktivitätsgradienten in der Oxidschicht und an der Grenzfläche Oxidschicht / Gas	41
Abbildung 2.25:	Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-O-S bei T = 490°C und p = 1 bar	42
Abbildung 2.26:	Korrosionsmechanismus einer Legierung in oxidierender, schwefelhaltiger Gasatmosphäre	43
Abbildung 2.27:	Schematische Darstellung der Aufkohlungstiefe bei Werkstoffen	45
Abbildung 2.28:	Übersicht der unabhängigen Einflussgrößen auf die Korrosionsraten	47
Abbildung 3.1:	Verfahrensfließbild der 500 kW _{th} -Technikumanlage in Jänschwalde	48
Abbildung 3.2:	R&I-Fließschema der 500 kW _{th} -Tangentialfeuerung	50
Abbildung 3.3:	Schematischer Aufbau der Korrosionslanze mit Steuerungseinheit.....	53
Abbildung 3.4:	Prinzipieller Aufbau des Laborversuchsstandes.....	54

Abbildung 3.5:	Aufbereitungsschritte des eingesetzten Wassers.....	55
Abbildung 3.6:	Positionierung der Werkstoffproben im Arbeitsrohr.....	56
Abbildung 3.7:	Schematischer Querschnitt durch das Arbeitsrohr.....	56
Abbildung 3.8:	Korngrößenverteilung der eingesetzten Trockenbraunkohle.....	57
Abbildung 3.9:	Mittelwerte und Schwankungsbreite der Rohrwandstärke vor Versuchsbeginn.....	59
Abbildung 3.10:	Ansicht der Nullproben sowie der eingesetzten Werkstoffproben.....	59
Abbildung 3.11:	Einordnung der Werkstoffproben im Schaeffler-Diagramm.....	60
Abbildung 3.12:	Eingesetzte wasser- und luftgekühlte Korrosionslanzen.....	61
Abbildung 3.13:	Steuereinheit zur Regelung der Materialoberflächentemperaturen.....	62
Abbildung 3.14:	Lage der Messpunkte in jeder Messebene.....	64
Abbildung 3.15:	Ermitteltes Temperaturprofil bei konventionellen Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 50 bis 650 mm.....	65
Abbildung 3.16:	Ermitteltes Temperaturprofil bei Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 50 bis 650 mm.....	66
Abbildung 3.17:	Auslagerungsbereich der Werkstoffproben in der Brennkammer am Beispiel des ermittelten Rauchgasprofils.....	66
Abbildung 3.18:	Ermitteltes Temperaturprofil des eingesetzten Rohrofens.....	67
Abbildung 4.1:	Qualitative Phasenanalyse der Zyklonaschen unter konventionellen Verbrennungsbedingungen.....	69
Abbildung 4.2:	Qualitative Phasenanalyse der Zyklonaschen unter Oxyfuel- Verbrennungsbedingungen.....	70
Abbildung 4.3:	Vergleich der Diffraktogramme der Ascheproben.....	71
Abbildung 4.4:	Rietveld-Plot und Differenzplot der Zyklonasche aus konventioneller Verbrennung.....	71
Abbildung 4.5:	Rietveld-Plot und Differenzplot der Zyklonasche aus Oxyfuel-Verbrennung..	72
Abbildung 4.6:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 16Mo3.....	74
Abbildung 4.7:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 16Mo3.....	74
Abbildung 4.8:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 13CrMo4-5.....	75
Abbildung 4.9:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 13CrMo4-5.....	75
Abbildung 4.10:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 10CrMo9-10.....	76
Abbildung 4.11:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 10CrMo9-10.....	76
Abbildung 4.12:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 7CrCrMoVTiB10-10	77
Abbildung 4.13:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 7CrCrMoVTiB10-10.....	78
Abbildung 4.14:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC.....	79
Abbildung 4.15:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes VM12SHC.....	79
Abbildung 4.16:	Geätzte lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC.....	81
Abbildung 4.17:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 16Mo3.....	82
Abbildung 4.18:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 16Mo3 (Oxyfuel Nord- und Südseite).....	82
Abbildung 4.19:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 13CrMo4-5.....	83
Abbildung 4.20:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 13CrMo4-5 (Oxyfuel Nordseite).....	83
Abbildung 4.21:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 13CrMo4-5 (Oxyfuel Südseite).....	84
Abbildung 4.22:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 10CrMo9-10.....	85
Abbildung 4.23:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 10CrMo9-10 (Oxyfuel Nordseite).....	86

Abbildung 4.24:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 10CrMo9-10 (Oxyfuel Südseite).....	87
Abbildung 4.25:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 7CrVTiB10-10	88
Abbildung 4.26:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 7CrMoVTiB10-10 (Oxyfuel Nordseite).....	88
Abbildung 4.27:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 7CrMoVTiB10-10 (Oxyfuel Südseite)	89
Abbildung 4.28:	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC	90
Abbildung 4.29:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes VM12SHC (Oxyfuel Nordseite).....	90
Abbildung 4.30:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes VM12 SHC (Oxyfuel Südseite).....	92
Abbildung 4.31:	Geätzte lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC.....	93
Abbildung 4.32:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	94
Abbildung 4.33:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	95
Abbildung 4.34:	Kornausrichtung bezüglich der x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	95
Abbildung 4.35:	Kornausrichtung bezüglich der y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	96
Abbildung 4.36:	Kornausrichtung bezüglich der z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	96
Abbildung 4.37:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3	97
Abbildung 4.38:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	98
Abbildung 4.39:	Kornausrichtung bezüglich der x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3	99
Abbildung 4.40:	Kornausrichtung bezüglich der y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3	99
Abbildung 4.41:	Kornausrichtung bezüglich der z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3	100
Abbildung 4.42:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	100
Abbildung 4.43:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	101
Abbildung 4.44:	Kornausrichtung in x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	102
Abbildung 4.45:	Kornausrichtung in y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	103
Abbildung 4.46:	Kornausrichtung in z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	103
Abbildung 4.47:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC	104
Abbildung 4.48:	Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	105
Abbildung 4.49:	Kornausrichtung bezüglich der x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC	105
Abbildung 4.50:	Kornausrichtung bezüglich der y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC	106

Abbildung 4.51:	Kornausrichtung bezüglich der z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC	106
Abbildung 4.52:	Ergebnisse der EBSD/EDS-Analysen	107
Abbildung 4.53:	Mittelwerte und Standardabweichung der gemessenen Oxidschichtdicken der betrachteten Werkstoffe nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit.....	109
Abbildung 4.54:	Wandstärkenverluste der betrachteten Werkstoffe nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit.....	112
Abbildung 5.1:	Schematischer Aufbau der Korrosionssysteme.....	115
Abbildung 5.2:	Berechnete Aktivitäten schwefelhaltiger Gase im Temperaturbereich von 100°C bis 800°C bei konventioneller Gaszusammensetzung	117
Abbildung 5.3:	Berechnete Aktivitäten schwefelhaltiger Gase im Temperaturbereich von 100°C bis 800°C bei Oxyfuel-Gaszusammensetzung	117
Abbildung 5.4:	Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-O-S bei T = 490°C und p = 1 bar ..	120
Abbildung 5.5:	Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-Cr-O-S bei T = 490°C und p = 1 bar	121
Abbildung 5.6:	Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-Cr-O-S bei T = 490°C und p = 1 bar und der Gleichgewichtslage der Rauchgasatmosphären	122
Abbildung 5.7:	Schematische Darstellung der Erhöhung der Schwefelaktivität durch vorhandene Aschepartikel	124
Abbildung 5.8:	Isothermes Flächendiagramm Fe-Ca-Mg-O-S-H bei T = 490 °C und p = 1 bar	125
Abbildung 5.9:	Isothermes Flächendiagramm Fe-Mg-Al-O-S-H bei T = 490 °C und p = 1 bar	125
Abbildung 5.10:	Detaillierung des isothermen Flächendiagramms Fe-Ca-Mg-O-S-H bei T = 490 °C und p = 1 bar	126
Abbildung 5.11:	Phasendiagramm für das System Fe-Cr-S-O ₂ bei T = 490°C und p = 1 bar	127
Abbildung 5.12:	Isothermes Flächendiagramm des Systems Fe-Ca-Mg-O-S-H bei T = 490°C und p = 1 bar	128
Abbildung 6.1:	Schematische Einordnung der aufgetretenen Werkstoffverluste anhand des parabolischen Wachstumsgesetzes für Hochtemperaturprozesse.....	131
Abbildung 6.2:	Isothermes Flächendiagramm Fe-Ca-Mg-O-S für T = 490 °C und p = 1 bar . ..	138
Abbildung 6.3:	Erweiterung der schematischen Darstellung der parabolischen Wachstumskonstante als Funktion des Chromgehaltes im Temperaturbereich von 550-650°C (nach /63/)	140
Abbildung 6.4:	Einordnung der analysierten Hochtemperaturkorrosionsprozesse in die vier Grundtypen der Hochtemperaturkorrosion	141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Anteil der einzelnen Energieträger an der Stromproduktion Deutschlands im Jahr 2011	1
Tabelle 2.1:	Kosten durch vorzeitigen Abnutzung in verschiedenen Industriebereichen infolge von Korrosion	9
Tabelle 2.2:	Ascheoxidanalysen deutscher Braunkohlen und aus eigenen Verbrennungsprozessen stammender Niederlausitzer Braunkohlen [Ma.-%].	12
Tabelle 2.3:	Schmelztemperaturen von Elementen, Verbindungen und eutektischen Mischungen.....	13
Tabelle 2.4:	Berechnete Kohlenstoffaktivitäten für den Temperaturbereich $600^{\circ}\text{C} \leq T \leq 850^{\circ}\text{C}$	44
Tabelle 2.5:	Durchschnittliche und maximal festgestellte korrosionsbedingte Abtragsraten beim Einsatz verschiedener Brennstoffe.....	46
Tabelle 3.1:	Zuführbare Gasspezies sowie Dosierbereiche der MFC	54
Tabelle 3.2:	Eingesetzte Gasqualitäten	55
Tabelle 3.3:	Brennstoffanalyse der eingesetzten Lausitzer Trockenbraunkohle	58
Tabelle 3.4:	Mittelwerte und Schwankungsbreite der Rohrwandstärke vor Versuchsbeginn	58
Tabelle 3.5:	Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Werkstoffe [Ma.-%]	60
Tabelle 3.6:	Berechnete Chrom- und Nickeläquivalent der eingesetzten Werkstoffe.....	60
Tabelle 3.7:	Zusammensetzung des zugeführten Gasmisches	63
Tabelle 3.8:	Gemessene mittlere Rauchgaskonzentrationen und Standardabweichung in den Messebenen bei konventionellen Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 150 bis 550 mm	64
Tabelle 3.9:	Gemessene mittlere Rauchgaskonzentrationen und Standardabweichung in den Messebenen bei Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 150 bis 550 mm	65
Tabelle 4.1:	Quantitative Phasenanalyse der Zyklonasche unter konventionellen Verbrennungsbedingungen.....	72
Tabelle 4.2:	Quantitative Phasenanalyse der Zyklonaschen unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen.....	73
Tabelle 4.3:	Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	94
Tabelle 4.4:	Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3.....	98
Tabelle 4.5:	Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	101
Tabelle 4.6:	Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC.....	104
Tabelle 4.7:	Berechnete parabolische Wachstumskonstanten und Massezunahmen nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit	111
Tabelle 5.1:	Berechnete Gaszusammensetzung am Eintritt des Rohrofens bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ und $p = 1$ bar [mol].....	116
Tabelle 5.2:	Berechnete Gaszusammensetzung der reinen Gasphase sowie die berechnete Gas- und Feststoffzusammensetzung nach Reaktion mit dem Aschebett im Arbeitsrohr bei $T = 490^{\circ}\text{C}$ und $p = 1$ bar [mol].....	119
Tabelle 5.3:	Berechnete Schwefel- und Sauerstoffpartialdrücke der Rauchgasatmosphären [bar]	120

Tabelle 6.1: Werkstoffranking hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit unter den gegebenen Auslagerungsbedingungen (1 - gut, 5 - schlecht).....	141
---	-----

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Symbol	Maßeinheit	Bedeutung
a	--	Aktivität
A	m ²	Fläche
At	µm	Aufkohlungstiefe
c	Atome m ⁻³	Atomdichte
D	m ² s ⁻¹	Diffusionskoeffizient
f	bar	Fugazität
f'	--	Freiheitsgrad
F	%	Rezirkulationsverhältnis
G	J	Freie Enthalpie
H	J	Enthalpie
J	Atome m ⁻² s ⁻¹	Materiefluss
k	cm/s	Wachstumsrate
K	--	Gleichgewichtskonstante
n	--	Komponentenanzahl
N	--	Anzahl diffundierender Atome
N'	--	Stoffmengenanteil
p	bar	Druck
P	--	Anzahl der Phasen
R	J K ⁻¹ mol ⁻¹	Allgemeine Gaskonstante
S	J/K	Entropie
t	s	Zeit
T	°C, K	Temperatur
V	m ³	Volumen
x	cm	Oxidschichtdicke

Griechische Buchstaben

Symbol	Maßeinheit	Bedeutung
β	--	Kohlenstoffübergangszahl
λ	--	Luftverhältnis
μ	--	Mittelwert
v	--	Stöchiometrischer Koeffizient
σ	--	Standardabweichung
φ	--	Fugazitätskoeffizient

1 Motivation und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Zur Sicherung der globalen Energieversorgung in den kommenden Jahrzehnten werden laut aktueller Energiestudien vornehmlich fossile Energieträger zum Einsatz kommen /1/-/3/. Im Einzelnen handelt es sich dabei um Erdöl, Erdgas und Kohle. Die nutzbaren Reserven dieser Energieträger liegen unter Berücksichtigung des Produktionsniveaus von 2009 bei 46 Jahre für Erdöl, 59 Jahre für Erdgas und 118 Jahre für Kohle /3/. In weiteren Quellen werden je nach Art der Kohlen Verfügbarkeitszeiträume bis zu 300 Jahre ausgewiesen /4/, /5/. Der weltweite Primärenergiebedarf wird bis zum Jahr 2035 um 36% ansteigen, was einem jährlichen Wachstum von 1,2% entspricht. Dabei werden für Kohle und Erdöl geringe Zuwachsraten von 0,6% und 0,5% erwartet. Der jährliche Anstieg des Verbrauches von Erdgas soll 1,4% betragen. Die weiteren Energieträger (Uran, Fließ- und Speicherwasser, Biomasse / Abfälle, erneuerbare Energien) werden mit Wachstumsraten zwischen 1,7% und 8% pro Jahr den bestehenden Energiemix verändern, so dass der Anteil der fossilen Brennstoffe, gemessen am globalen Primärenergieverbrauch im genannten Zeitraum, von derzeit 81% auf 74% zurückgehen wird. Dies liegt in dem steigenden Einsatz kohlenstoffarmer beziehungsweise erneuerbarer Energieressourcen, den steigenden Marktpreisen sowie Energieeinsparungen begründet /1/.

Im Hinblick auf die Preisentwicklung wird bei Erdöl und Erdgas von deutlichen Preissteigerungen im Betrachtungszeitraum ausgegangen. Dem gegenüber steht die Entwicklung des Kohlepreises. Infolge der Erholung von der Weltwirtschaftskrise 2008 / 2009 werden für die kommenden 5 Jahre Preissteigerungen mit einem anschließend konstanten Preisniveau prognostiziert /1/. Neben der Erholung der Volkswirtschaften wird auch die weltweite Verteilung der Energieträger als Grund für die Preisentwicklung genannt /2/. Es ist zu beachten, dass Kohlevorkommen im Gegensatz zu Erdöl- und Erdgaslagerstätten weltweit vorhanden sind. Dementsprechend steht Kohle als preiswerter Energieträger zur Energieversorgung zur Verfügung.

Der Primärenergieeinsatz in Deutschland ist in den vergangenen Jahren rückläufig. Im Jahr 2011 lag der gesamte Energiebedarf bei 461,4 Mio. t Steinkohleeinheiten, wovon 27,9% im Energiesektor eingesetzt wurden. In der Tabelle 1.1 ist der Anteil der einzelnen Energieträger an der deutschen Strom- und Wärmeproduktion dargestellt /6/. Aufgrund des in Deutschland beschlossenen Atomausstieges bis zum Jahr 2022 und dem weiteren Ausbau des Anteiles erneuerbarer Energien wird es zu einer deutlichen Verschiebung im deutschen Energiemix kommen.

	Stromproduktion [%]
Mineralöl	1,1
Gase	12,2
Steinkohle	19,0
Braunkohle	27,2
Kernenergie	22,6
Erneuerbare Energien	16,1
Sonstige Energieträger	1,8

Tabelle 1.1: Anteil der einzelnen Energieträger an der Stromproduktion Deutschlands im Jahr 2011

Der Energieträger Braunkohle ist mit einem Anteil von 24,6% an der Strom- und Wärmezeugung ein wesentlicher Bestandteil des deutschen Energiemixes. Im Jahr 2010 wurde in Deutschland eine Gesamtmenge von 169,4 Mio. t Braunkohle gefördert. Davon entfielen auf das Rheinland 53,6%, die Lausitz 33,5%, Mitteldeutschland 11,8% und das Helmstedter Revier 1,1%. Der überwiegende Teil der Fördermenge 154,5 Mio. t (91,2%) wurde direkt zur Strom- und Fernwärmeerzeugung eingesetzt. Die restlichen Fördermengen in Höhe von 14,9 Mio. t (8,8%) wurden zur Produktion von Veredelungsprodukte wie Briketts (32,3%), Braunkohlestaub (58,2%), Wirbelschichtkohle (6,6%) und Koks (2,9%) eingesetzt /6/, /7/.

Die Nutzung fossiler Energieträger zur Strom- und Wärmebereitstellung geht mit dem Ausstoß klimaschädlicher Emissionen einher. Neben Stickoxid, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und Staub ist vor allem Kohlendioxid zu nennen. Im Zeitraum von 1990 bis 2008 erfolgte in Deutschland eine Reduzierung der elektrizitätsbedingten CO₂-Emissionen um rund 197 Mio. t (-21%). Im gleichen Zeitraum nahmen die weltweiten elektrizitätsbedingten CO₂-Emissionen um 8.842 Mio. t (39%) zu. Die Abbildung 1.1 stellt den Verlauf der Emissionsentwicklung dar /4/.

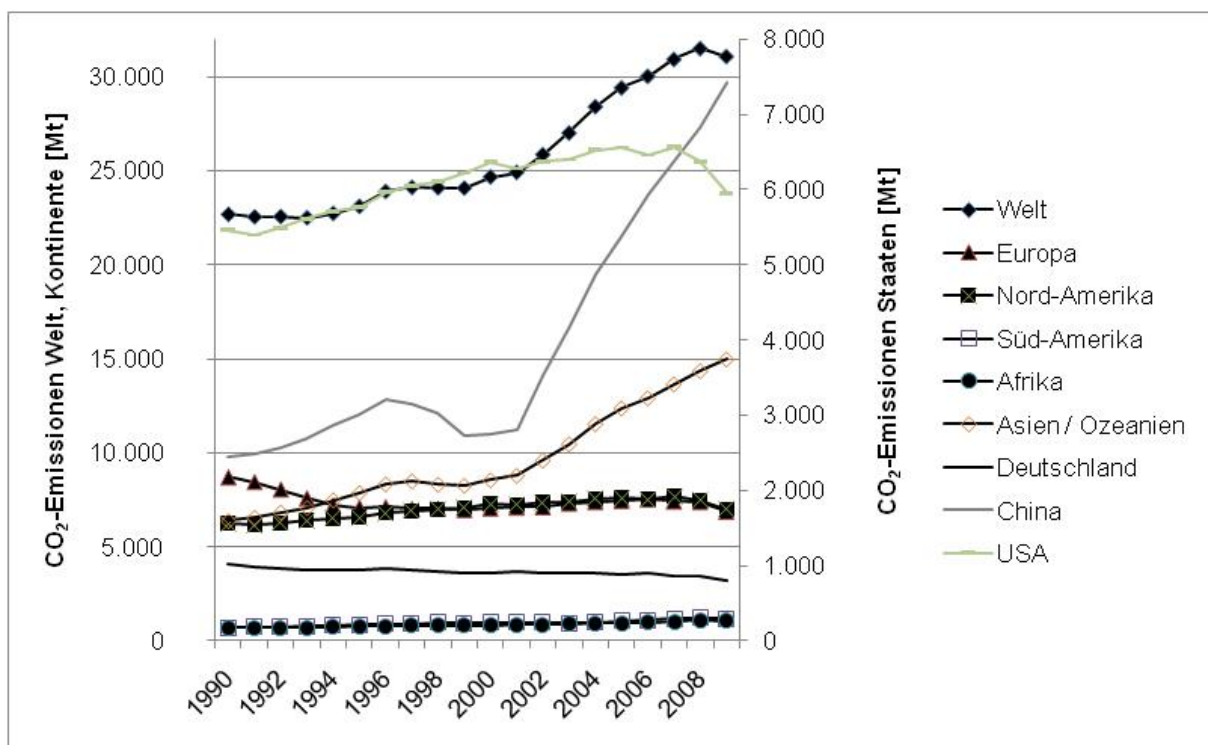
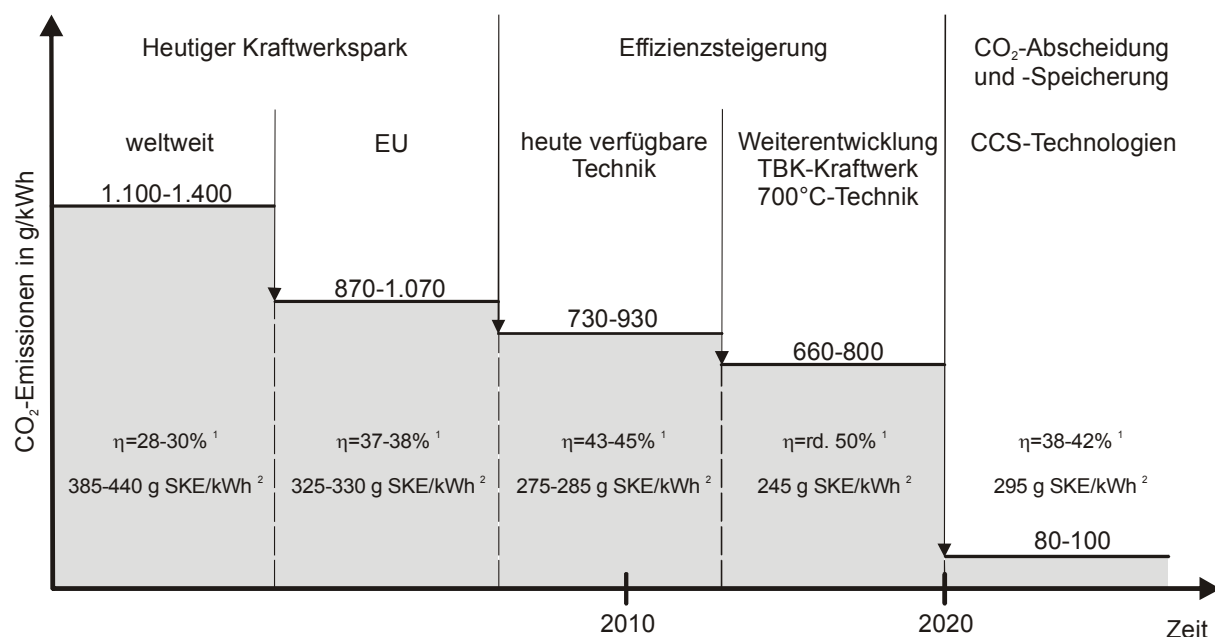


Abbildung 1.1: Entwicklung der energiebedingten CO₂-Emissionen

Die Reduzierung der CO₂-Emissionen in Deutschland ist im Wesentlichen auf den Einsatz regenerativer Energieträger, insbesondere Wind, Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz und der technischen Nachrüstung beziehungsweise Stilllegung von Altanlagen zurückzuführen. Ursachen für die weltweite Zunahme der CO₂-Emissionen liegen in dem stetig steigenden Energiebedarf infolge der Bevölkerungszunahme und der Industrialisierung in Schwellen- und Entwicklungsländern sowie einem vergleichsweise geringen Wirkungsgrad der dort eingesetzten konventionellen Kraftwerksanlagen. Zur Vermeidung der negativen Auswirkungen auf das Weltklima, infolge des Anstieges der anthropogen begründeten CO₂-Emissionen, hat die Staatengemeinschaft auf dem Weltklimagipfel 2010 beschlossen eine Erderwärmung um höchstens 2°C anzustreben. Diese Zielstellung soll im Weiteren in nationales Recht überführt werden /8/, /9/.

1.2 Strategische Ausrichtung der künftigen Kraftwerkstechnik

Zur Erreichung der genannten Zielstellung wurden im Rahmen von Forschung und Entwicklung im Bereich der Kraftwerkstechnik bis zum Beschluss des Atomausstieges in Deutschland im Jahr 2011 zwei Strategielinien verfolgt /10/ bis /12/. Neben der Erhöhung der Energieeffizienz ist die CO₂-Abscheidung und CO₂-Speicherung (CCS) zu nennen. Für beide Strategielinien wurden signifikante Entwicklungspotenziale gesehen, wobei nur die gleichzeitige Umsetzung beider Strategien für die Erreichung der klimapolitischen Beschlüsse als zielführend angesehen wurde. Der vorgesehene Zeitrahmen ist in Abbildung 1.2 dargestellt /11/ und mit dem Zeithorizont weltweit laufender Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Einklang /13/, /14/.



¹ Wirkungsgrad auf Basis durchschnittlicher Daten für Stein- und Braunkohle-Kraftwerke

² spezif. Kohleverbrauch auf Basis durchschnittlicher Daten für Stein- und Braunkohle-Kraftwerke

Abbildung 1.2: CO₂-Reduzierungen bei Kohlekraftwerken durch Wirkungsgradsteigerung und CCS-Technologien

Die Strategielinie I charakterisiert die Effizienzsteigerung konventioneller Kraftwerkstechnologien durch die Anhebung der Prozessparameter auf Frischdampfparameter von 700°C und 350 bar. In diesem Zusammenhang sind Komponenten und Rohrleitungen auf Basis geeigneter Werkstoffe erforderlich, wobei zum Beispiel neue Auslegungskonzepte sowie Verbindungs- und Dichttechniken entwickelt werden müssen. Weiterhin besteht bei Gas- und Dampfturbinenkraftwerken im Bereich fortschrittlicher Gasturbinentechnologien und optimierter Anlagenintegration umfangreicher Forschungsbedarf. Darüber hinaus sind für Effizienzsteigerungen in der Stromversorgung insgesamt und als Folge der Nutzung regenerativer Energien flexible Einsatzweisen für den Kraftwerkspark zu entwickeln.

Im Rahmen der Strategielinie II wird die Etablierung von CO₂-Abscheidungs- und Speichertechnologien verfolgt. Dabei gilt es, das Kohlendioxid, soweit wirtschaftlich und ökologisch vertretbar, abzuscheiden und von der Atmosphäre abzutrennen und einer Speicherung oder einer stofflichen Nutzung zuzuführen. Hinsichtlich der Technologieentwicklung für die CO₂-Abtrennung werden drei Verfahren mit nachfolgenden Forschungsschwerpunkten untersucht:

1. Post-Combustion-Prozess

Aus dem konventionell erzeugten Rauchgas wird in einer nachgeschalteten Rauchgaswäsche mit einem chemischen Absorptionsmittel oder mittels trockener CO₂-Adsorption bei höheren Temperaturen das Kohlendioxid abgetrennt. Forschungsschwerpunkt stellt hier vor allem die Effizienzsteigerung durch die Weiterentwicklung der eingesetzten Lösungsmittel sowie deren Stabilitätsverbesserung gegenüber Abbauprozessen durch chemische Reaktion mit den Rauchgasbestandteilen dar. Des Weiteren sind die Prozessintegration und die Optimierung für die Anwendung in Großkraftwerken wichtige Forschungsfelder.

2. Pre-Combustion-Prozess

Durch die Vergasung des Brennstoffes wird ein aus überwiegend Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestehendes Synthesegas erzeugt. Die Wassergasreaktion wandelt das Kohlenmonoxid in Kohlendioxid um, welches durch Absorption aus dem Gasstrom abgetrennt werden kann. Das verbleibende wasserstoffreiche Synthesegas wird anschließend in einem GuD-Prozess verbrannt. Forschungsgegenstand des Pre-Combustion-Prozesses ist die Entwicklung brennstoffflexibler und zuverlässiger Gasturbinen für wasserstoffreiche Synthesegase aber auch die Optimierung des Gesamtprozesses. Darüber hinaus müssen Forschungsarbeiten zur Erhöhung der Verfügbarkeit und Effizienz des Basisprozesses der Synthesegaserzeugung (Vergasung, Gasaufbereitung, Wärmeintegration) erfolgen.

3. Oxyfuel-Prozess

Der Brennstoffumsatz in einer Gasatmosphäre bestehend aus Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas ist das Charakteristikum des Oxyfuel-Prozesses. Es entsteht ein CO₂-reicher Abgasstrom, welcher der Speicherung oder stofflichen Nutzung zugeführt werden kann. Ziel der Forschungsarbeiten ist die Optimierung des Verbrennungsprozesses sowie die Prozessintegration von Einzelkomponenten, um die Technologie großtechnisch anwendbar machen zu können. Die Entwicklung von alternativen Methoden der Sauerstoffbereitstellung (Membrantechnologie, Chemical-Looping-Verfahren) steht ebenfalls im Focus der Forschungsarbeiten.

Im Anschluss an die CO₂-Abscheidung erfolgen Transport und Speicherung des Kohlendioxids. Den erfolversprechenden Pilotversuchen der geologischen Speicherung in salinen Aquiferen müssen Untersuchungen im Demonstrationsmaßstab folgen. Außerdem sind die Wechselwirkungen des einzuspeichernden Gasstromes mit dem Untergrund zu untersuchen und geeignete Monitoring-Technologien zur Speicherüberwachung weiter zu entwickeln. Darüber hinaus sind Konzepte und Technologien zur stofflichen Nutzung des abgeschiedenen Kohlendioxids zu entwickeln. Die CCS-Technologien werden im Technikum-, Pilot- und demnächst im Demonstrationsmaßstab weltweit untersucht.

Beide Strategielinien haben Forschungsarbeiten zu Fragestellungen der Korrosion von Werkstoffen zum Gegenstand. Die Anhebung der Dampfparameter Druck und Temperatur führt, im Gegensatz zu heutigen Kraftwerksanlagen, sowohl im Bereich der Überhitzer als auch der Zwischenüberhitzer zu rund 100 Kelvin höheren Bauteiltemperaturen, was jedoch den Einsatz von Materialien mit entsprechenden Zeitstandsfestigkeiten bedingt. Vollkommen neue Perspektiven eröffnet der Ersatz hochtemperaturfester Stähle mit austenitischer Matrix sowie Nickel-Basis-Legierungen. Die europäischen Forschungsaktivitäten zum 700°C-Kraftwerk werden im Rahmen verschiedener Projekte realisiert. Neben dem Projekt AD700 ist das Vorhaben COMTES 700, welches durch die MARCKO-Vorhaben (MARCKO II, MARCKO 700) flankiert wird, zu nennen. Darüber hinaus werden im COORETEC-Programm verschiedene Projekte realisiert. Ziel der Untersuchungen ist, die großtechnische Erprobung der betrieblichen Einflüsse auf Schlüsselwerkstoffe (z.B. für Dampferzeuger, Turbine, Rohrleitungen) und Regelarmaturen für das 700°C-Kraftwerk nachzustellen. Den künftigen Anlagenbetreibern und der Wissenschaft sollen umfangreiche Erkenntnisse über Sicherheits- und Betriebsfunktionen zur Verfügung gestellt werden, so dass ein möglichst störungsfreier Be-

trieb bei gleichzeitiger Minimierung der Stillstands- und Inspektionsaufwendungen realisiert werden kann. Die wissenschaftlichen Zielsetzungen sind /10/, /15/:

- Ermittlung des Betriebsverhaltens neuer Werkstoffe, insbesondere von Nickel-Basis-Legierungen
- Untersuchung des Betriebsverhaltens von Armaturen
- Übertragung der Erkenntnisse auf die Lebensdauer der Werkstoffe und Armaturen
- Ermittlung von Reaktionen in Bauteilen aufgrund von Korrosion, Oxidation, Verformung, Änderung in der Mikrostruktur und Schädigungskenngrößen
- Erarbeitung von Grundlagen für neue Überwachungsmethoden für 700°C-Komponenten
- Entwicklung von Beurteilungskriterien der Schädigungsentwicklung
- Untersuchung des Einflusses der Mitverbrennung nachwachsender Rohstoffe, im Hinblick auf geeignete Grundwerkstoffe und dem Einsatz von Korrosionsschutzschichten

Bei den Forschungsarbeiten im Bereich der CO₂-Abscheidetechnologien, insbesondere der Oxyfuel-Technologie, stehen Untersuchungen zum Korrosionsverhalten herkömmlicher sowie neuer Werkstoffe im Mittelpunkt. Die Analyse und Beschreibung des Korrosionsverhaltens der Materialien wird an verschiedenen Institutionen (TU Stuttgart, Forschungszentrum Jülich FZJ, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin) im Rahmen des COORETEC-Programmes, EU-geförderter (z.B. ENCAP) oder industriegeförderter Projekte durchgeführt. Dabei werden neben Laboranlagen mit synthetischen Verbrennungsatmosphären, welche überwiegend aus H₂O/CO₂ zusammengesetzt sind, auch Versuchsbrennkammern im Technikummaßstab eingesetzt beziehungsweise kombinierte Auslagerungsversuche realisiert. Jedoch sind die Auslagerungszeiten der kombinierten Versuche limitiert. So wurden bei Auslagerungen am IVD Stuttgart Versuchszeiten von 24 Stunden in der Technikumanlage und 350 Stunden in der Laboranlage realisiert. Einen weiteren Untersuchungsaspekt bildet der Einfluss vorhandener Ascheanlagerungen auf das Korrosionsverhalten /16/ bis /24/. Es ist jedoch offen, ob diese kurzen Auslagerungszeiten als repräsentativ zu erachten sind. Der Einfluss von angelagerten Ascheschichten auf das Korrosionsverhalten unter Oxyfuel-Bedingungen bedarf somit weiterer Forschungsarbeiten.

Parallel zu den soeben genannten Forschungsarbeiten erfolgen Auslagerungsversuche in der 30 MW_{th}-Oxyfuel-Pilotanlage der Vattenfall Europe Generation AG am Standort Schwarze Pumpe unter realitätsnahen Verbrennungsbedingungen. Dabei wurden Auslagerungszeiten bis zu 1.300 Stunden erreicht /25/-/27/. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Anlagenkonzeption auf detaillierte Prozessanalysen, Komponentenuntersuchungen (zum Beispiel Brennersysteme) und Fragestellungen zum Anlagen-Scale-up ausgerichtet wurde. Der Anlagenbetrieb unterlag stetig wechselnden Betriebsbedingungen, welche nicht für grundlegende Korrosionsuntersuchungen geeignet sind.

Des Weiteren werden an der BAM Untersuchungen zum Bauteilverhalten von Rohrwerkstoffen unter gleichzeitiger Beanspruchung durch Korrosion und mechanische Last realisiert /28/.

1.3 Zielstellung der Arbeit

Im Rahmen einer anlagentechnischen Ertüchtigung wurden an der 500 kW_{th}-Tangentialfeuerungsanlage die Voraussetzungen geschaffen, um grundlegende Untersuchungen zum Oxyfuel-Prozess durchführen zu können. Diese beinhalteten den verfahrenstechnischen Nachweis der Funktionalität der 500 kW_{th}-Technikumsanlage, die Optimierung der Anlagen- und Prozessparameter, die Untersuchungen zum Verbrennungs- und Emissionsverhalten sowie den Oxyfuel-Demonstrationsbetrieb mit optimierten Prozessbedingungen. Mit diesen Forschungsarbeiten wurden grundlegende Voraussetzungen für die Realisierung der 30 MW_{th}-Oxyfuel-Pilotanlage am Standort Schwarze Pumpe erbracht /29/, /30/.

Die vorgenannten Untersuchungen an der 500 kW_{th}-Technikumanlage führten zu teils massiven korrosiven Beanspruchungen an verschiedenen Anlagenkomponenten sowohl im Hoch- als auch im Niedertemperaturbereich. Aufbauend auf dem eingangs beschriebenen Kenntnisstand, dem Stand der Technik sowie dem eigenen Erkenntnis- und Wissensstand zur Hochtemperaturkorrosion wurde die Zielstellung für diese Arbeit abgeleitet, das Korrosionsverhalten ausgewählter Werkstoffe unter konventionellen und Oxyfuel-Betriebsbedingungen sowie den Einfluss vorhandener Ascheanlagerungen zu untersuchen und zu bewerten. Dabei wurden kraftwerkstypische Werkstoffe mit verschiedenen Legierungszusammensetzungen eingesetzt. Es wird angenommen, dass der Korrosionsangriff unter Oxyfuel-Bedingungen stärker ist als unter konventionellen Verbrennungsbedingungen und dass die Bereitstellung korrosionsrelevanter Elemente und Verbindungen aus den Aschedepositionen zu einer weiteren Erhöhung der Korrosionsraten führt. Weiterhin sollte der unterschiedliche Chromgehalt der Werkstoffe keine signifikante Änderung der Abzehrungsraten bei den vorgegebenen Betriebsbedingungen ($T = 490^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) bewirken. Neben der Oxidation der Werkstoffe werden wahrscheinlich auch schwefelbedingte Korrosionsprozesse auftreten. Schwefel wird bei Temperaturen $< 300^{\circ}\text{C}$ zur Bildung von Schwefelsäure führen. Mit zunehmender Temperatur liegen gasförmige Schwefelbestandteile vor, wobei ab 500°C eine zunehmende SO_2 -Aktivität zu erwarten ist. Des Weiteren wird in Abhängigkeit eines zunehmenden Chromgehaltes und eines ausreichenden Kohlenstoffangebotes eine Zunahme der Werkstoffaufkohlung erwartet.

Zur experimentellen Bestimmung des Korrosionsverhaltens erfolgt eine kombinierte Auslagerung der Werkstoffproben in einer realen Feuerungsanlage und einem eigens entwickelten Labor-Korrosionsversuchsstand über einen Gesamtzeitraum von 1.110 Stunden. Anschließend werden die an den Werkstoffproben aufgetretenen Korrosionsprozesse unter Einbeziehung geeigneter Untersuchungsmethoden analysiert. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden durch den Einsatz eines thermodynamischen Modellierungswerkzeugs mit umfangreichen Datenbanken validiert. Dabei dienen die ermittelten Betriebsparameter sowie die Analysewerte der eingesetzten Brennstoffe und Aschen als Eingangsgrößen für die Modellierungsarbeiten.

Durch die Kopplung von theoretischen und experimentellen Betrachtungen wird ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Korrosionsvorgänge unter Oxyfuel-Bedingungen, sowohl in Gasatmosphäre als auch unter Berücksichtigung von Aschedepositionen, erarbeitet.

1.4 Herangehensweise und Lösungsstrategie

Im ersten Schritt wurde zur Erfassung des Wissensstandes eine Literaturrecherche durchgeführt. Die inhaltlichen Schwerpunkte bilden die Darstellung der thermodynamischen und kinetischen Grundlagen von Hochtemperaturkorrosionsprozessen, der typische Aufbau von Phasendiagrammen im Allgemeinen sowie für das Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff im Besonderen, die Diskussion der einzelnen Korrosionsarten sowie das Aufzeigen der unabhängigen Einflussfaktoren auf den Korrosionsprozess. Mit Hilfe der Thermodynamik können Aussagen über die in einem System, bei gegebenen Bedingungen (p , T , n), stabilen Phasen von Stoffen oder Stoffgemischen getroffen werden. Somit sind Aussagen über den potenziellen Ablauf einer Reaktion (im Gleichgewicht, spontan, nicht spontan) möglich. Die Kinetik zeigt die Geschwindigkeit der ablaufenden Korrosionsprozesse auf und ist durch verschiedene Wachstumsgesetze charakterisiert. Die wichtigsten Wachstumsgesetze werden diskutiert und zur thermodynamischen Charakterisierung von Stoffsystemen Phasendiagramme genutzt. Deren grundlegender Aufbau sowie Phasendiagramme für Zwei- und Dreistoffsysteme werden beschrieben. Auf das Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff, welches das grundlegende Stoffsystem für Hochtemperaturwerkstoffe darstellt, wird ausführlich eingegangen. Anschließend erfolgt die Darstellung der möglichen Korrosionsarten im Hochtemperaturbereich, wobei die Oxidation, Aufschwefelung sowie Aufkohlung unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit realisierten Versuchsbedingungen beschrieben werden. Abschließend werden unabhängige Einflussfaktoren auf den Korrosionsprozess dargestellt.

Der zweite Arbeitsschritt beinhaltet die experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der Auslagerungsposition der Werkstoffproben in den Versuchsanlagen, die Durchführung der Auslagerungsversuche und die Darstellung der Versuchsergebnisse. Es wird der verfahrenstechnische Aufbau der 500 kW_{th}-Technikumanlage und des im Rahmen dieser Arbeit errichteten Labor-Korrosionsversuchsstandes sowie die verwendeten Messsysteme beschrieben. Im Anschluss erfolgt die Charakterisierung der eingesetzten Lausitzer Trockenbraunkohle und der zu untersuchenden Werkstoffe, wobei es sich mit Ausnahme des Überhitzerwerkstoffes VM12SHC um Verdampferwerkstoffe handelt. Zur Bestimmung der Auslagerungsposition der Werkstoffproben in der 500 kW_{th}-Technikumanlage ist die Aufnahme von vertikalen und radialen Temperatur- und Rauchgasprofilen erforderlich gewesen. Dies wurde in verschiedenen Messebenen der Brennkammer durchgeführt und die Auslagerungsposition bestimmt. Des Weiteren wurde im verwendeten Rohrofen des Labor-Korrosionsversuchsstandes ein horizontales Temperaturprofil ermittelt. Diese Voruntersuchungen stellen eine grundlegende Voraussetzung zur Auslagerung der Werkstoffproben unter konstanten Versuchsbedingungen dar. Im Kapitel 3.2 erfolgt die Beschreibung der Versuchsdurchführung. Die Korrosionsversuche wurden durch die kombinierte Auslagerung in einer realen Feuerung (500 kW_{th}-Technikumanlage) und einem Labor-Korrosionsversuchsstand realisiert. Die Gesamtauslagerungszeit betrug 1.110 Stunden, wobei 110 Stunden auf die reale Feuerung und 1.000 Stunden auf den Labor-Korrosionsversuchsstand entfielen. Es wurden jeweils ein Probensatz unter konventionellen und ein weiterer Probensatz unter Oxyfuel-Betriebsbedingungen ausgelagert. Neben der vergleichenden Betrachtung der unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen war der Einfluss von Aschedepositionen auf das Korrosionsverhalten ein Untersuchungsschwerpunkt. Die während der Verbrennung in der 500 kW_{th}-Technikumanlage generierte Asche wurde für die weitere Auslagerung im Labor-Korrosionsversuchsstand verwendet. Dementsprechend konnten aus der Asche stammende Phasen beziehungsweise korrosionsrelevante Elemente Einfluss auf den Korrosionsprozess nehmen. Es wird eine Erhöhung der Korrosionsraten erwartet. Solche kombinierten Auslagerungsversuche unter Berücksichtigung verschiedener Betriebsbedingungen und unter Berücksichtigung von Aschedepositionen sind bisher nicht bekannt.

Die Darstellung der Versuchsergebnisse erfolgt im Kapitel 4. Zunächst werden die für die Analysen eingesetzten Auswerteinstrumente, zu denen Röntgendiffraktometrie, Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, EBSD/EDS-Analytik gehören, beschrieben. Die eingesetzten Aschen beider Verbrennungsbedingungen wurden hinsichtlich ihrer qualitativen und quantitativen kristallinen Phasenzusammensetzung röntgenographisch analysiert, so dass die kristallinen Phasenzusammensetzungen der Aschen für die Auswertung und die späteren Modellierungsarbeiten zur Verfügung stehen. Im Anschluss an die Auslagerung wurden die Werkstoffproben samt aufgewachsenen Asche- und Oxidschichten analysiert. Zur Charakterisierung des Schichtaufbaus und der Schichtdicke sowie der Visualisierung der Aufkohlung der angeätzten Werkstoffproben erfolgte der Einsatz der Lichtmikroskopie. Die Rasterelektronenmikroskopie wurde zur Analyse der Phasenzusammensetzung anhand von Linescans über die Oxidschicht bis in das Grundmaterial sowie für Punktanalysen eingesetzt. Dadurch ist es möglich, lokale Unterschiede in der Phasenzusammensetzung beziehungsweise punktuelle Ausscheidungen zu analysieren. Der Einsatz der EBSD/EDS-Analytik diente der Analyse und Visualisierung von Kornorientierungen und somit Texturanalysen der Oberfläche sowie der Ermittlung und Darstellung von Spektren, Element Line-Scans und Elementverteilungen im analysierten Probengebiet. Im Weiteren werden aus den ermittelten Schichtdicken Wachstumskonstanten, Massezunahmen und Wandstärkeverluste für die einzelnen Werkstoffproben berechnet. Anhand der Analyse- und Berechnungsergebnisse wird ein erstes Fazit hinsichtlich der Korrosionsneigung der einzelnen Werkstoffe gegeben.

Das Kapitel 5 beinhaltet die Modellierung der Korrosionsvorgänge mit Hilfe der thermochemischen Software FactSage 6.3, wobei die während der experimentellen Arbeiten gewonnenen Daten und Erkenntnisse validiert werden sollen. Die Auslagerungszeiten während der praktischen Versuche betragen 110 Stunden in der Verbrennungsanlage und weitere 1.000 Stunden im Labor-Korrosionsversuchsstand. Da rund 90% der Auslagerungszeiten im Labor-Korrosionsversuchsstand realisiert und die Werkstoffproben anschließend untersucht

wurden, werden mit Hilfe der Modellierungsarbeiten die thermochemischen Bedingungen im Labor-Korrosionsversuchsstand abgebildet. Dabei gilt es die durch Gaskorrosion sowie die unter Beteiligung von Asche ablaufenden, diffusionsgetriebenen Korrosionsprozesse unter den realisierten Versuchsbedingungen abzubilden. Die einzelnen Korrosionssysteme setzen sich aus dem Werkstoff, der Gasphase und den Reaktionsprodukten der Verbrennung (Aschebett und Depositionen auf dem Werkstoff) sowie den entstehenden Korrosionsprodukten zusammen. Hinzu kommen die zu berücksichtigenden thermodynamischen Randbedingungen Druck und Temperatur im System.

Im Anschluss an die Modellierungsarbeiten werden im Kapitel 6 die gewonnenen Erkenntnisse aus der praktischen Arbeit unter Verwendung des Wissensstandes aus Kapitel 2 diskutiert und die aufgetretenen Korrosionsprozesse in die Arten der Hochtemperatur-Korrosionsprozesse eingeordnet.

2 Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Definition und volkswirtschaftliche Dimension der Korrosion

Korrosion bezeichnet im Allgemeinen eine physikalische und / oder chemische Wechselwirkung zwischen einem Werkstoff und seiner Umgebung. Die in der DIN EN ISO 8044 gegebene Definition der Korrosion bezieht sich auf metallische Werkstoffe. Jedoch lässt sich der Begriff auch auf nichtmetallische Werkstoffe (z.B. mineralische Baustoffe, Kunststoffe, keramische Werkstoffe) übertragen, da diese ebenfalls durch die Einwirkung von Medien in ihrer Funktion geschädigt werden können. Die Korrosion führt zu messbaren Veränderungen der Eigenschaften des Metalls und zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden. Die messbaren Veränderungen des Metalls werden als Korrosionserscheinungen und die Funktionsbeeinträchtigungen als Korrosionsschäden bezeichnet. Die auftretenden Korrosionsschäden führen dann zur Beeinträchtigung des angegriffenen Systems. Am Ende steht das Korrosionsversagen mit dem vollständigen Verlust der Funktionsfähigkeit des technischen Systems /31/, /32/.

Korrosionserscheinungen sowie deren Folgen beeinflussen die Volkswirtschaft eines Landes ganz erheblich. Insbesondere in den Bereichen der Qualitätssicherung, der Sicherheit von Mensch und Anlage sowie für den Umweltschutz sind die verschiedensten Aspekte der Korrosion von großer Bedeutung. Im Hinblick auf die Qualitätssicherung sollten Mängel und Fehler, die zu Korrosionsschäden führen können, bereits von der Planung über die Fertigung bis hin zum technischen Produkt frühzeitig erkannt und bewertet werden. Des Weiteren sind Strategien zur Korrosionsvermeidung zu planen. Oftmals kann die Korrosionsprüfung für die Beurteilung von Maßnahmen zum Korrosionsschutz herangezogen werden. Die fortwährende Überprüfung von Gefährdungspotenzialen, Sicherheitsrisiken und steigende Anforderungen bei Zuverlässigkeit und Sicherheit technischer Systeme tangieren auch immer Korrosionsfragen. Die korrosionsbeständige Ausführung von Maschinen, Fahrzeugen, Bauten und technischen Systemen sind ein wesentlicher Beitrag zur allgemeinen technischen Sicherheit. Sie sind darüber hinaus ein Beitrag zur Unfallverhütung und zur Arbeitssicherheit.

Korrosionsschäden und die daraus resultierenden Kosten führen zu erheblichen Verlusten in den Volkswirtschaften. Die jährlichen Verluste bewegen sich im Prozentbereich des Bruttonationalproduktes. So wird geschätzt, dass durch die vorzeitige Abnutzung durch Korrosion in verschiedenen Industriebereichen in Deutschland jährliche Kosten von rund 28,5 Milliarden Euro entstehen /33/.

Industriebereich	Kosten [Mrd. Euro/a]
Auto, Bahn, Flugzeug	8,0
Meerestechnik, Schiffe	7,0
Hoch- und Tiefbau	5,0
Chemie- und Petroindustrie	4,0
Maschinenbau	3,0
Energieversorgung	1,5
Summe	28,5

Tabelle 2.1: Kosten durch vorzeitigem Abnutzung in verschiedenen Industriebereichen infolge von Korrosion

Schätzungen zeigen, dass etwa 30% bis 33% der Kosten eingespart werden könnten, wenn Maßnahmen des Korrosionsschutzes richtig angewandt sowie vorliegende Erkenntnisse und Erfahrungen über Korrosion, Korrosionsrisiken und Strategien umgesetzt würden. Die Maßnahmen des Korrosionsschutzes sind jedoch nur dann wirtschaftlich, wenn der dafür aufzubringende finanzielle Rahmen niedriger ist als die durch Korrosionsschäden zu erwartenden Kosten. Neben diesen wirtschaftlichen Betrachtungen sind aber auch die Aspekte der Sicherheit und Qualität zu berücksichtigen /33/ bis /35/.

2.2 Hochtemperaturkorrosion

2.2.1 Einführung

Hochtemperaturkorrosion bezeichnet die Reaktion metallischer Werkstoffe mit heißen Gasen, Dämpfen, Stäuben und Aschen ohne Beteiligung einer wässrigen elektrolytischen Phase bei Temperaturen über 200°C /33/. Die rauchgasseitige Korrosion fossil gefeuerter Kraftwerksanlagen ist seit vielen Jahrzehnten ein bekanntes Problem. Sie führt zu erheblichen Beeinträchtigungen des Kraftwerksbetriebes infolge der Materialschädigungen von Verdampfer- und Überhitzerrohren. Die ersten Hochtemperaturkorrosionsprobleme wurden in den 1940er Jahren an mit Kohlestaub gefeuerter Kesseln in den USA festgestellt und von Corey et.al. /36/ beschrieben. Der erste, in Deutschland, bekannt gewordene Fall von Korrosion an den Überhitzerrohren des Kessels der Papierfabrik Emil Adolf, Reutlingen wurde von Geiger /37/ und Huber /38/ beschrieben.

Hochtemperaturkorrosion in Feuerräumen von Dampferzeugern wurde bisher insbesondere bei Schmelzfeuerungen beobachtet und ist unter der Bezeichnung Brennkammerkorrosion bekannt geworden /39/. Weiterhin ist die Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen, welche oftmals als Rostfeuerung ausgeführt sind, anzutreffen. Dabei handelt es sich brennstoffbedingt um Hochtemperatur-Chlorkorrosion, welche bevorzugt an den nicht geschützten Bereichen der Verdampferheizflächen im ersten Zug oberhalb des Feuerraumrostes und an den Überhitzerheizflächen im Rauchgasweg auftritt. Im letzten Fall insbesondere dann, wenn Dampfüberhitzungstemperaturen oberhalb 350°C erreicht wurden /40/, /41/. Hochtemperaturkorrosion ist außerdem in biomassegefeuerten Dampferzeugern, welche überwiegend als Rostfeuerungen ausgeführt sind, beim Einsatz von Restholz und Stroh anzutreffen. Die Korrosionsschäden treten dabei unter den rauchgasseitigen Belägen auf den feuerungsnahen Verdampferheizflächen auf /42/, /43/. In den letzten Jahren traten aber auch bei braunkohlegefeuerten Anlagen Schädigungen durch Hochtemperaturkorrosion ein. Diese sind insbesondere auf die NO_x-arme Fahrweise und dem damit verbundenen Sauerstoffmangel im Bereich der Brennergürtel zurückzuführen /44/.

Durch die Hochtemperaturkorrosionsmechanismen wird die Metalloberfläche meist gleichmäßig, gelegentlich auch lokal oxidiert und es erfolgt die Bildung fester, flüssiger oder gasförmiger Korrosionsprodukte, die sog. Reaktionsschicht. Durch die Bildung einer festen, poren- und rissfreien Reaktionsschicht auf dem Metall kann dieses von der gasförmigen Atmosphäre getrennt werden. Die Ausbildung dieser schützenden Reaktionsschicht ist ausdrücklich erwünscht, da somit keine weiteren Korrosionsreaktionen ablaufen können. Sie wird auch als Grundverschmutzung bezeichnet. Die Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau intakter, erwünschter Verschmutzungen und Verschlackungen auf den Verdampfer- und Überhitzerheizflächen eines Dampferzeugers.

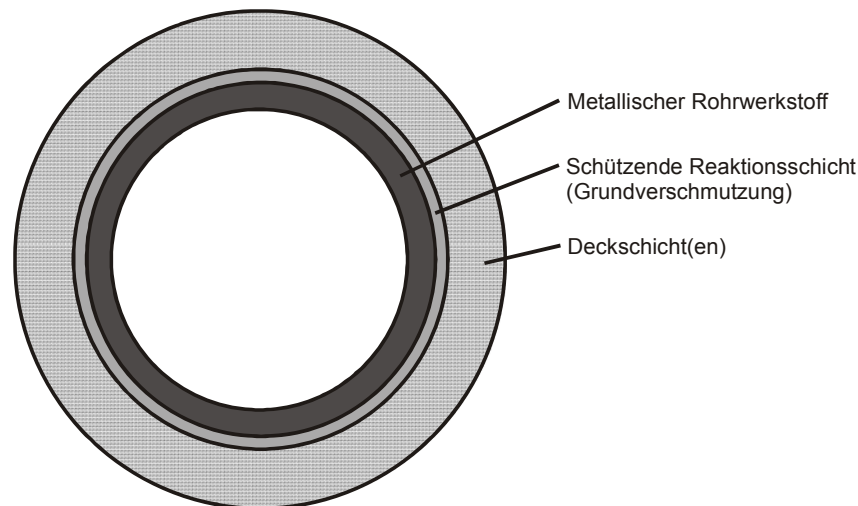


Abbildung 2.1: Erwünschter Belagaufbau auf Verdampfer- und Überhitzerheizflächen

Die Beständigkeit der eingesetzten metallischen Werkstoffe hängt ganz wesentlich von den chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Reaktionsschicht ab. Der Ablauf weiterer Korrosionsreaktionen ist durch die in der Abbildung 2.2 dargestellten Transportprozesse oder durch die Zerstörung der Reaktionsschicht möglich /45/. Die Bildung von Rissen und Poren in der Reaktionsschicht oder Schichtabplatzungen, beispielsweise durch zyklische thermische Beanspruchungen, führt zu einer Beschleunigung der Korrosionsvorgänge und damit zum raschen Versagen der Bauteile. Auf der Reaktionsschicht kommt es aufgrund von Verschmutzung und Verschlackung zur Ausbildung einer sehr viel dickeren Deckschicht(en). Diese können aufgrund der Transportprozesse für mögliche Korrosionsprozesse mit dem Grundwerkstoff zur Verfügung stehen /40/. Die im Rahmen dieser Arbeit zu betrachtenden maßgeblichen Transportprozesse erfolgen nicht durch Desublimation, Trägheitsabscheidung oder durch die unter dem Begriff Flüssigkeit genannten Transportprozesse.

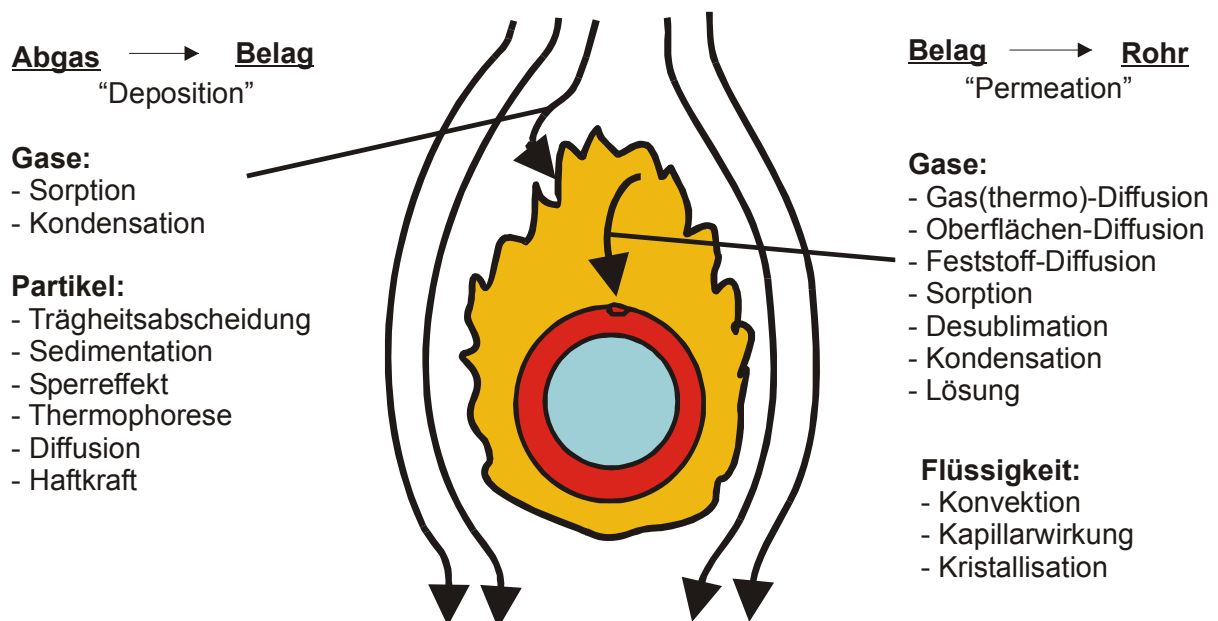


Abbildung 2.2: Stofftransport durch Deposition und Permeation

Die Prozesse der Hochtemperaturkorrosion lassen sich in drei Teilschritte untergliedern /45/. Zunächst erfolgt die Freisetzung der korrosionsrelevanten Verbindungen aus dem Brennstoff in der Feuerung (Verbrennungsprozess). Die zweite Phase im Korrosionsprozess stellt die Abscheidung von Verbindungen aus dem Rauchgas dar. Dieser Prozess wird auch als Deposition bezeichnet. Letztendlich reagieren die korrosiven Medien mit dem metallischen Werkstoff sowie in den Belägen. Der zweite und dritte Teilschritt sind durch einen fließenden Übergang sowie eine Vielzahl von Transporteffekten gekennzeichnet. Diese sind in der Abbildung 2.2 zusammengefasst /45/.

2.2.2 Thermodynamische Grundlagen

Mit Hilfe der Thermodynamik können Aussagen über die in einem System bei gegebenen Bedingungen (p , T , n) stabilen Phasen von Stoffen oder Stoffgemischen getroffen werden. Stoffe sind chemische Verbindungen, welche durch individuelle Eigenschaften (z.B. Schmelztemperatur, Siedepunkt) gekennzeichnet sind. Die bei der Verbrennung von Braunkohle entstehenden Reaktionsprodukte können in allen Aggregatzuständen vorliegen, wobei feste und gasförmige Produkte überwiegen. In der Tabelle 2.2 sind typische Oxidanalysen deutscher Braunkohleaschen /46/ sowie aus eigenen Verbrennungsversuchen mit Niederlausitzer Braunkohle stammender Aschen und deren Standardabweichungen aufgeführt. Darüber hinaus enthält die Tabelle 2.3 die Schmelztemperaturen verschiedener Stoffe und Stoffgemische, wie sie in Kraftwerksfeuerungen auftreten können /46/, /47/.

	Kohleherkunft (Revier)						
	Rheinland	Mitteldeutschland	Niederlausitz	Eigene Analysen (Niederlausitz)			
				konventionelle Verbrennung	Standardabweichung σ	Oxyfuel-Verbrennung	Standardabweichung σ
SiO ₂	9,5	10,0-25,0	15,0-30,0	11,69	4,45	11,90	1,89
Al ₂ O ₃	5,0	7,0-15,0	3,0-7,0	3,97	0,74	3,55	0,49
Fe ₂ O ₃	15,0	8,0-10,0	15,0-30,0	19,90	1,26	21,09	1,36
CaO	41,0	15,0-30,0	18,0-23,0	23,81	1,70	24,21	1,13
MgO	14,0	2,0-5,0	5,0-7,0	7,40	0,39	8,12	0,57
Na ₂ O	2,0	0,2-0,5	0,2-0,3	nicht ermittelt	--	nicht ermittelt	--
K ₂ O	13,5	0,5-1,0	0,2-0,5	0,25	0,06	0,18	0,03
SO ₃	--	20,0-25,0	20,0-25,0	18,68	3,21	22,26	0,62
Rest	--	--	--	14,3	--	8,69	--

Tabelle 2.2: Ascheoxidanalysen deutscher Braunkohlen und aus eigenen Verbrennungsprozessen stammender Niederlausitzer Braunkohlen [Ma.-%]

	Bezeichnung	Schmelztemperatur [°C]
Element	Schwefel	113
Verbindungen	Oxide Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ MoO ₃ SiO ₂	2.053 2.435 1.420 1.560 1.538 795 1.725
	Sulfate Na ₂ SO ₄ K ₂ SO ₄ Na ₃ K ₃ Fe ₂ (SO ₄) ₆	884 1.076 552
	Sulfide Na ₂ S K ₂ S FeS FeS ₂	1.175 840 1.195 1.171
	Silikate Na ₂ O · 2SiO ₂ Na ₂ O · SiO ₂ CaO · SiO ₂ CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	874 1.089 1.544 1.553 1.150 1.118
	Eutektische Mischungen	Binäre Oxide CaO – Fe ₂ O ₃ CaO – FeO CaO – SiO ₂
	Schwefelhaltige Verbindungen NaSO ₄ – NaCl Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄ Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄ – K ₂ SO ₄ Na ₂ S – FeS FeS – FeO CaS – CaSO ₄	625 918 845 – 933 640 940 850
	Silikate SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – CaO SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃ SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – K ₂ O SiO ₂ – CaO – Na ₂ O SiO ₂ – CaO – K ₂ O CaO – FeO – SiO ₂ CaO – FeO – SiO ₂ – MgO	1.165 – 1.260 1.073 750 725 710 1.093 < 1.047

Tabelle 2.3: Schmelztemperaturen von Elementen, Verbindungen und eutektischen Mischungen

Die im Rahmen der praktischen Versuchsdurchführungen dieser Arbeit realisierten Werkstoffoberflächentemperaturen liegen bei 490°C. Des Weiteren lagen atmosphärische Druckbedingungen ($p = 1 \text{ bar}$) vor. Aus der Tabelle 2.3 ist ersichtlich, dass die Schmelztemperaturen der in kraftwerkstechnischen Feuerungen auftretenden Verbindungen und Eutektika

deutlich über 490°C liegen. Mit Hilfe von Phasendiagrammen können bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck Gleichgewichtszustände für verschiedene Phasen berechnet werden. Für die beiden Systeme $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$ wurde bei einer Temperatur von 490°C sowie 900°C und einem Systemdruck von 1 bar, die Zusammensetzung mit Hilfe der Software FactSage 6.3 berechnet (siehe Abbildung 2.3 bis Abbildung 2.6).

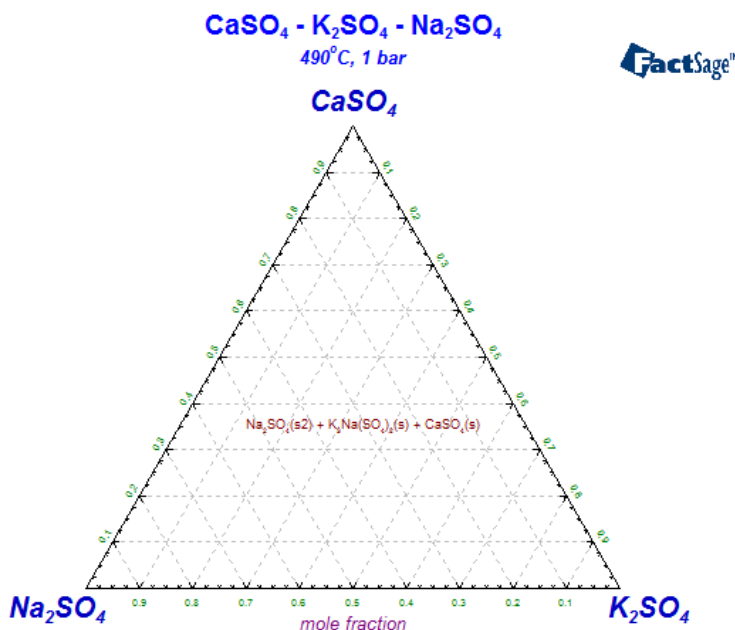


Abbildung 2.3: Isothermer Schnitt des Systems $\text{CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ bei $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$

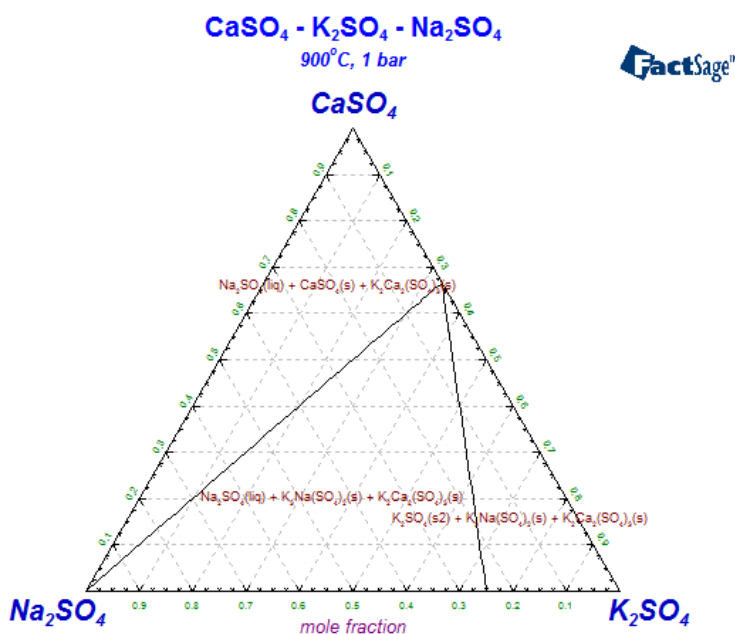


Abbildung 2.4: Isothermer Schnitt des Systems $\text{CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ bei $T = 900^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$

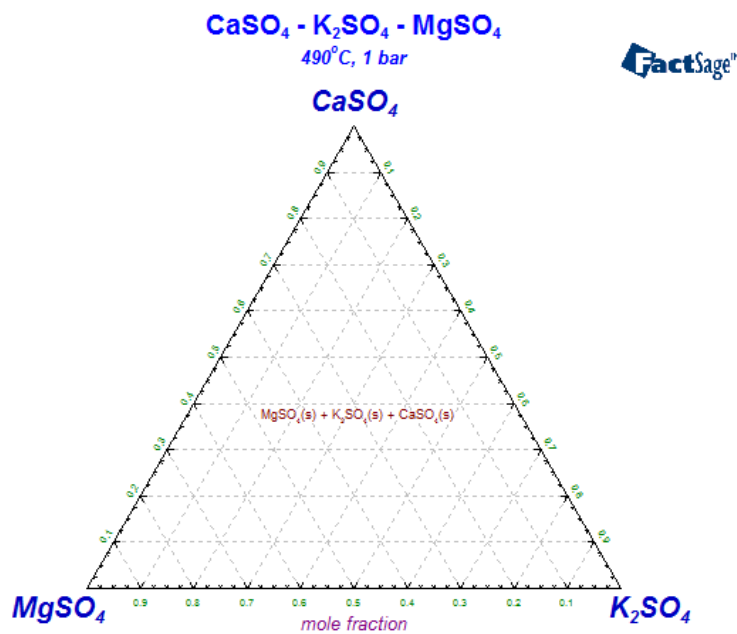


Abbildung 2.5: Isothermer Schnitt des Systems CaSO₄-K₂SO₄-MgSO₄ bei T = 490°C und p = 1 bar

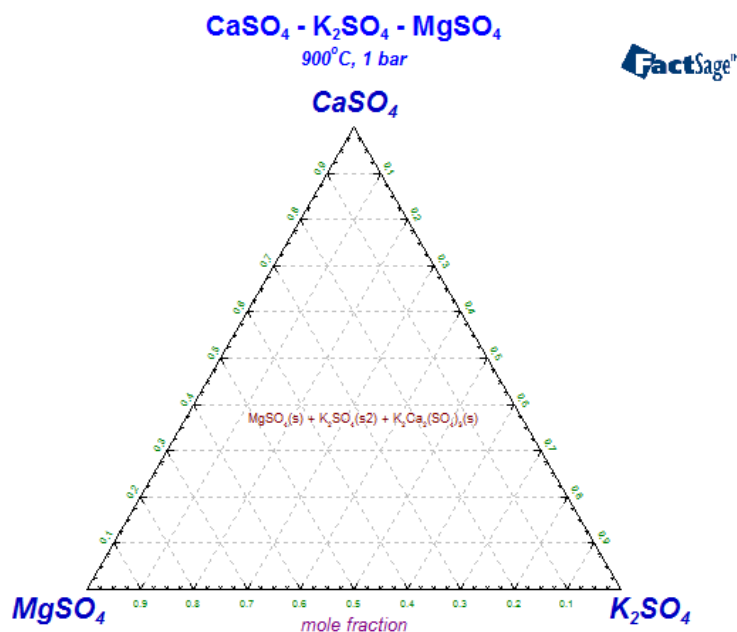


Abbildung 2.6: Isothermer Schnitt des Systems CaSO₄-K₂SO₄-MgSO₄ bei T = 900°C und p = 1 bar

In beiden Systemen liegen bei T = 490°C nur feste Phasen vor. Im System CaSO₄ – K₂SO₄ – Na₂SO₄ erfolgt die Bildung von Glaserit aus K₂SO₄ und Na₂SO₄, wobei das K₂SO₄ vollständig umgewandelt wird. Das System CaSO₄ – K₂SO₄ – MgSO₄ setzt sich bei T = 490°C aus dem

Dreiphasengebiet CaSO_4 , K_2SO_4 und MgSO_4 zusammen. Bei einer Temperatur von 900°C liegt ein Dreiphasengebiet bestehend aus MgSO_4 , K_2SO_4 und $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ vor. Das CaSO_4 wird dabei vollständig umgewandelt. Alle Verbindungen liegen im festen Zustand vor. Die höhere Temperatur von $T = 900^\circ\text{C}$ führt im Systems $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung zur Bildung drei verschiedener Phasenzusammensetzungen:

1. Na_2SO_4 , CaSO_4 , $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$
2. Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$
3. K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$

Das Na_2SO_4 liegt in schmelzflüssiger Form vor, alle weiteren Verbindungen in fester Form. Aus der Abbildung 2.3 und der Abbildung 2.5 ist ersichtlich, dass bei 490°C nur feste Phasen vorliegen. Dementsprechend werden für die in dieser Arbeit realisierten Auslagerungsbedingungen ($T = 490^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) im Labor-Korrosionsversuchsstand nur feste und gasförmige Reaktionspartner für den Korrosionsprozess zur Verfügung stehen.

Die freie Enthalpie G , auch als Gibbs-Energie bezeichnet, stellt diejenige Zustandsfunktion dar, welche im thermodynamischen Gleichgewicht minimal ist. Sie ist durch die Zustandsgrößen Enthalpie H , Entropie S und die Temperatur T festgelegt. Die Änderung der freien Enthalpie kann wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad 2.1$$

ΔG	Änderung der freien Enthalpie [J/mol]
ΔH	Änderung der Enthalpie [J/mol]
T	Temperatur [K]
ΔS	Änderung der Entropie [J/(mol K)]

Die Gleichung 2.1 gibt Aufschluss über den Ablauf einer Reaktion. Im Falle von $\Delta G = 0$ befindet sich das System im Gleichgewicht, läuft die Reaktion spontan ab so ist $\Delta G < 0$ und bei $\Delta G > 0$ verläuft die Reaktion nicht spontan. Die Gleichung 2.1 bildet die Grundlage zur Generierung von Stabilitätsdiagrammen, indem sie für das zu untersuchende Stoffsystem nach $\Delta G = 0$ gelöst wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Bildung von Phasen mit $\Delta G < 0$ erwartet, da der Versuchsaufbau keine schnelle Abkühlung der Phasen zulässt ($T = \text{konstant}$).

Die Gibbs-Energie G_i einer Substanz in einem beliebigen Zustand steht mit der freien Standard-Enthalpie G_i^0 in folgender Beziehung:

$$G_i = G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad 2.2$$

G_i	freie Enthalpie [J]
G_i^0	freie Standardenthalpie [J/mol]
R	allgemeine Gaskonstante [J/(K mol)]
T	Temperatur [K]
a_i	Aktivität der Substanz i

Reine Substanzen besitzen im Standardzustand ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$, $a = 1$) die Aktivität eins, woraus folgt: $G_i = G_i^0$. Die Aktivität a_i eines idealen Gases ist das Verhältnis aus dem Partialdruck p_i und dem Gesamtdruck, welcher in braunkohlegefeuerten Großkraftwerksanlagen etwa dem Atmosphärendruck entspricht:

$$a_i = \frac{p_i}{p_{ges}} \quad 2.3$$

a_i	Aktivität der Substanz i
p_i	Partialdruck der Substanz i [bar]

p_{ges} Gesamtdruck [bar] (hier 101,3 kPa)

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG bei einer Reaktion unter Verwendung der Partialdrücke p_i und den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_i = \frac{n_i}{n_{ges}}$ einer Substanz bestimmt sich durch Gleichung 2.4:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\prod_{i=1}^n (p_i)^{\nu_i} \right) \quad 2.4$$

ΔG	Änderung der freien Enthalpie [J/mol]
ΔG^0	Änderung der freien Standardenthalpie [J/mol]
R	allgemeine Gaskonstante [J/(K mol)]
T	Temperatur [K]
p_i	Partialdruck der Substanz i [bar]
ν_i	stöchiometrischer Koeffizienten einer Substanz

Die im Rauchgas vorliegenden Gase (z.B. Kohlendioxid) sind keine idealen sondern reale Gase, welche ein abweichendes Verhalten hinsichtlich ihrer Eigenvolumina und ihrer Wechselwirkungen aufweisen. Mit zunehmendem Druck werden diese Abweichungen größer. Zur Korrektur der Abweichung wird bei realen Gasen anstelle des Partialdruckes p_i die Fugazität f_i der Komponente i verwendet. Die Fugazität kann aus dem Fugazitätskoeffizienten φ_i und dem Partialdruck p_i berechnet werden:

$$f_i = \varphi_i \cdot p_i \quad 2.5$$

Der zweite Summand in der Gleichung gibt die reversible Nutzarbeit an, um welche sich ΔG und ΔG^0 unterscheiden. Im thermodynamischen Gleichgewicht ($\Delta G = 0$) ergibt sich unter atmosphärischen Druck:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad 2.6$$

Dabei stellt K die Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz dar, welche aus den Gleichgewichtspartialdrücken p_i und den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i bestimmt wird. Für die Reaktion:



erfolgt die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten nach:

$$K = \frac{p^x(X) \cdot p^z(Z)}{p^a(A) \cdot p^e(E)} = \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i} \quad 2.8$$

Zur Wahrung der Dimensionslosigkeit der Gleichgewichtskonstanten K , sind die Partialdrücke in Gleichung 2.8 auf Standardatmosphärendruck zu beziehen.

Im Standardzustand wird von reinen, festen Komponenten mit der Aktivität 1 ausgegangen, so dass einzig der Druck des beteiligten Gases eine Rolle spielt. Für Oxidationsreaktionen ist dies Sauerstoff, für Karbidreaktionen ist die Kohlenstoffaktivität maßgeblich. Dementsprechend kann durch Verknüpfung von Gleichung 2.6 und 2.8 der Gleichgewichtdissoziationsdruck für Oxide wie folgt bestimmt werden:

$$p_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad 2.9$$

Zur Beurteilung der Stabilität von Metallen in Gegenwart von Gasen stellen die Ellingham-Richardson-Diagramme ein wichtiges Hilfsmittel dar. Neben der Darstellung der Oxidationsreaktionen existieren solche Diagramme auch für Karbide, Sulfide und Nitride. In den Diagrammen wird die freie Standardenthalpie über der Temperatur aufgetragen, wobei die Reaktionen jeweils auf 1 mol des nichtmetallischen Reaktionspartners bezogen sind. In der Abbildung 2.7 ist das Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Oxidreaktionen in Anlehnung an /47/ und /48/ dargestellt. Die Stabilität der Metalloxide steigt mit sinkender freier Standardenthalpie an. Für die aufgezeigten Oxidreaktionen bedeutet dies eine zunehmende Stabilität von Fe_2O_3 hin zu Al_2O_3 . Im Standardzustand ($T = -273,15 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$, $a = 1$) liegen die Komponenten im reinen Zustand vor. Ausgehend von diesem Punkt können Punkte mit gleichem Sauerstoffpartialdruck durch eine Gerade verbunden werden. In der Abbildung 2.7 ist dies für den Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-20} \text{ bar}$ durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Nur die Oxide deren freie Standardenthalpie unterhalb dieser Linie liegt, sind bei dem genannten Sauerstoffpartialdruck thermodynamisch stabil /47/.

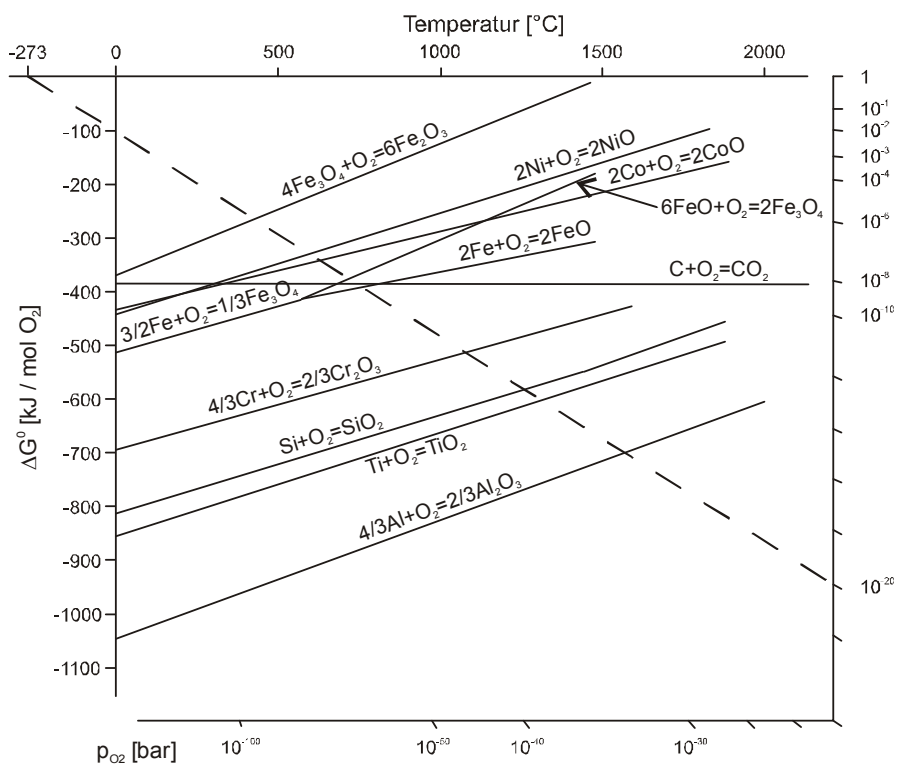


Abbildung 2.7: Ellingham-Richardson-Diagramm für ausgewählte Oxidationsreaktionen

Die Reaktionsgleichung für die Oxidation von Chrom lautet:



Bei einer Temperatur von 1.000°C beträgt die freie Standardenthalpie -525 kJ/mol O_2 . Unter Zuhilfenahme der Gleichung 2.9 errechnet sich ein Mindest-Sauerstoffpartialdruck von $2,9 \cdot 10^{-22} \text{ bar}$. Dieser muss überschritten werden, um Chrom bei dieser Temperatur zu oxidieren /47/.

Dementsprechend können für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Korrosionsuntersuchungen, bei einer Werkstoffoberflächentemperatur von 490°C , Mindest-Sauerstoffpartialdrücke für die Bildung der Oxide Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4) be-

rechnet werden. Der Mindest-Sauerstoffpartialdruck für Hämatit beträgt $1,6 \cdot 10^{-18}$ bar und für Magnetit $3,7 \cdot 10^{-30}$ bar. Diese Sauerstoffpartialdrücke müssen bei der Temperatur von 490°C zur Bildung der Oxide überschritten werden.

2.2.3 Wachstumsgesetz

Die Ausbildung von Oxidschichten erfolgt in Abhängigkeit vom eingesetzten Werkstoff, den vorherrschenden Temperaturen sowie den Versuchsbedingungen nach unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten. Dabei wird zwischen linearer, parabolischer und logarithmischer Massezunahme, der Masseabnahme durch Oxidation sowie der Durchbruchoxidation unterschieden. In der Abbildung 2.8 sind die kinetischen Gesetzmäßigkeiten idealisiert dargestellt /47/.

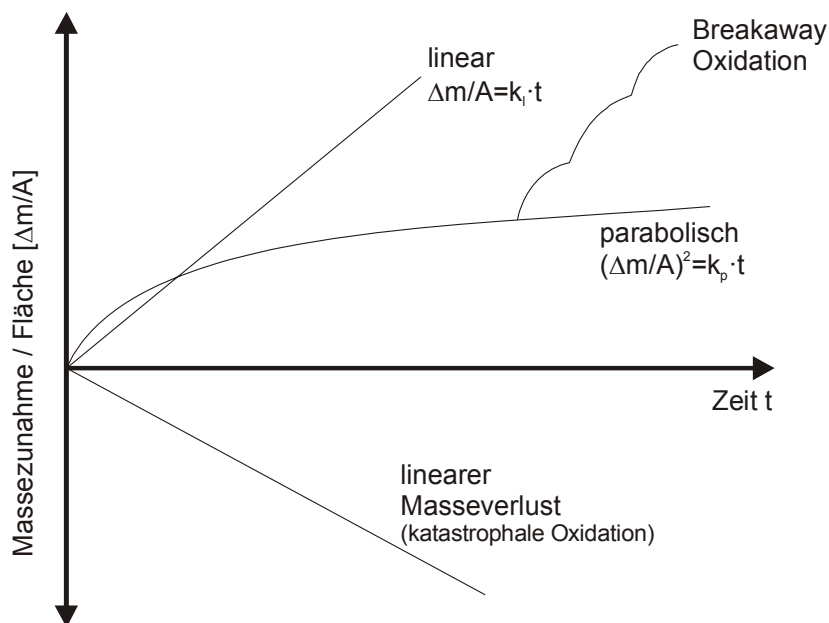


Abbildung 2.8: Idealisierte kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation

Die bei der Verbrennung in braunkohlefeueerten Kraftwerken vorliegenden Atmosphären setzen sich aus Gasgemischen mit den Gasspezies CO , CO_2 , H_2O , N_2 , NO_x und SO_x zusammen. Im Folgenden sollen die bei der Korrosion in CO_2/CO und $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gasgemischen beobachteten linearen und parabolischen Wachstumsgesetze erläutert werden, welche für die in dieser Arbeit untersuchten Korrosionsprozesse maßgeblich sind /47/, /48/.

2.2.3.1 Lineares Wachstumsgesetz

Lineare Wachstumsprozesse sind durch zeitlich konstantes Wachstum gekennzeichnet. Sie treten auf, wenn Dissoziation oder Absorption von korrosiven Stoffen die Geschwindigkeit des Schichtwachstums bestimmen, wobei die Oxidschicht meist hochporös, wenig haftend und somit nichtschützend ist. Die Dicke der aufgewachsenen Oxidschicht nach der isothermen Korrosionszeit t kann mit folgender linearer Gleichung berechnet werden:

$$x = k_l \cdot t$$

2.11

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

Die Korrosion von reinem Eisen oder niedrig legierten Stählen wird sowohl durch lineare als auch parabolische Wachstumsgesetze beschrieben. Im Temperaturbereich von 700 bis 1.100°C sind in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke lineares beziehungsweise parabolisches Wachstum festgestellt worden. Bei Oxidschichtdicken unterhalb 100 µm wird der Wachstumsprozess durch die Dissoziation von CO₂ in CO und adsorbierten Sauerstoff bestimmt und führt zu einem linearen Wachstum. Oxidschichten >100 µm führen zu parabolischen Wachstumsprozessen, wobei die Diffusion über der Oxidschicht prozessbestimmend ist. Bei Temperaturen um 500°C wurde an reinem Eisen und höher legierten Stählen in CO₂ parabolisches Oxidschichtwachstum festgestellt. Das lineare Oxidschichtwachstum in CO₂-Atmosphäre lässt sich nach Gleichung 2.12 beschreiben /49/.

$$\left(\frac{\Delta \dot{m}}{A}\right) = 16k'P'(1-K)[N'_{CO_2} - N'_{CO_2}(equilib.)] \quad 2.12$$

$k_l = \frac{\Delta \dot{m}}{A}$	lineare Wachstumsrate [g/(cm ² s)]
k'	Gleichgewichtskonstante der Phasengrenzreaktion [mol/(cm ² s)]
P'	Summe des CO ₂ - und CO-Partialdruckes [Pa]
K	Gleichgewichtskonstante für Eisen, Wüstit und Gasmischung
N'_{CO_2}	Stoffmengenanteil von CO ₂ in der Gasmischung CO, CO ₂
$N'_{CO_2}(equilib.)$	Stoffmengenanteil von CO ₂ in der Gasmischung CO, CO ₂ in Kontakt mit Eisen und Wüstit

Für Oxidschichtdicken zwischen 4 und 18 µm im Temperaturbereich von 925 bis 1.075°C wurde Gleichung 2.12 bestätigt. Vorgenannte Gleichung zeigt, dass die Erhöhung des Partialdruckes zu höheren Korrosionsraten führt.

2.2.3.2 Parabolisches Wachstumsgesetz

Parabolische Wachstumsprozesse sind durch zeitlich abnehmende Wachstumsraten und ein sich verlangsamendes Wachstum gekennzeichnet. Wesentliche Triebkraft für dieses Wachstumsgesetz ist die Diffusion aufgrund eines chemischen Potenzialgradienten und die Ausbildung einer kompakten, festhaftenden Oxidschicht. Die Oxidschichtdicke kann nach der isothermen Korrosionszeit t wie folgt berechnet werden:

$$x^2 = 2k_p \cdot t \quad 2.13$$

x	Oxidschichtdicke [cm]
k_p	parabolische Wachstumsrate [cm ² /s]
t	Zeit [s]

Dieses Gesetz beschreibt den technisch anzustrebenden Zusammenhang für Oxidationsprozesse in Kraftwerksanlagen. Die Grundlagen zur Diffusion in dichten und festhaftenden Oxidschichten mit parabolischer Wachstumscharakteristik wurden durch Carl Wagner erarbeitet. Die grundlegenden Annahmen sind ein Oxidschichtwachstum an der Grenzfläche Grundwerkstoff-Oxid und Oxid-Gas sowie Ionen-Diffusion durch die Oxidschicht. Die Diffusion stellt den grundlegenden Prozess bei Hochtemperaturvorgängen dar. Der Diffusionskoeffizient D ist durch das 1. Fick'sche Gesetz wie folgt definiert /47/:

$$J = \frac{N}{A \cdot t} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad 2.14$$

J	Materiefluss [Atome m ⁻² s ⁻¹]
N	Anzahl der diffundierten Atome

A	betrachtete Diffusionsfläche [m ²]
t	Zeit [s]
D	Diffusionskoeffizient [m ² s ⁻¹]
c	Konzentration [Atome m ⁻³]
x	Wegkoordinate [m]

Der Konzentrationsgradient dx/dc gibt die Richtung des Diffusionsstromes vor. Das negative Vorzeichen in Gleichung 2.14 ergibt sich dadurch, dass der Diffusionsstrom von höherer zu geringerer Konzentration fließt, der Konzentrationsgradient in Diffusionsrichtung negativ ist und der Materialfluss entsprechend als positiver Wert definiert ist. Bei inhomogener Elementverteilung erfolgt ein Netto-Materialfluss in eine Richtung. Hingegen ist der Netto-Materialfluss bei homogener Verteilung null, da der Hin- und Rückstrom von Atomen durch die betrachtete Fläche gleich groß ist. Parabolische Zunderkonstanten für Wachstum infolge von Diffusionsprozessen sind kalkulierbar, wenn die Sauerstoffaktivitäten und Diffusionskoeffizienten für das Oxid bekannt sind. Für die Oxidation von Eisen in reinem Sauerstoff stellt sich dies am Beispiel des Oxides Magnetit wie folgt dar:

$$k_p = \frac{1}{2} \left[\frac{D_{O^{2-}}^0}{n_{O^{2-}}} \cdot (a_{O_2}'' n_{O^{2-}} - a_{O_2}' n_{O^{2-}}) + \frac{D_{Fe^{2+}}^0}{n_{Fe^{2+}}} \cdot (a_{O_2}'' n_{Fe^{2+}} - a_{O_2}' n_{Fe^{2+}}) \right] \quad 2.15$$

$D_{O^{2-}}^0$	Selbstdiffusionskoeffizient von Sauerstoffionen im Oxid [cm ² /s]
$D_{Fe^{2+}}^0$	Selbstdiffusionskoeffizient von Eisenionen im Oxid [cm ² /s]
$a_{O_2}'; a_{O_2}''$	Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche Oxid-Metall und Oxid-Gas
$n_{O^{2-}}; n_{Fe^{2+}}$	Exponent der Sauerstoffaktivität

Liegen die Temperaturen im Korrosionssystem unterhalb von 570°C, sind die Oxidschichten auf reinem Eisen überwiegend aus Magnetit aufgebaut. Dementsprechend kann die Gleichung 2.15 zur Beschreibung des parabolischen Wachstums Anwendung finden. Bei höheren Temperaturen können die Oxidschichten aus aufeinanderfolgenden unterschiedlichen Oxiden, z.B. aus Magnetit und Wüstit, bestehen. In diesem Fall kann die gemischte parabolische Wachstumskonstante folgendermaßen berechnet werden /48/:

$$\sqrt{K_p^{gesamt}} = \sqrt{k_p^{Fe_3O_4}} + \sqrt{k_p^{FeO}} \quad 2.16$$

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

2.2.4 Phasendiagramme

2.2.4.1 Allgemeines

Technische metallische Werkstoffe stellen Legierungen dar, welche aus dem Basis-Metall und den Legierungselementen bestehen. Dabei können andere Metalle, Übergangselemente oder Nichtmetalle als Legierungselement zum Einsatz kommen und gezielte Eigenschaftsveränderungen (z.B. Festigkeitserhöhung, Steigerung des Widerstandes gegen Verschleiß und Korrosion) hervorrufen. Die Bestandteile der Legierung werden auch Komponenten genannt. Legierungen entstehen durch das Erstarren aus der Schmelze, in der alle Legierungskomponenten atomar gleichmäßig verteilt waren. Eine bei technischen Anwendungen häufig eingesetzte Legierung ist Stahl. Dieser besteht aus den wesentlichen Legierungs-

komponenten Eisen und Kohlenstoff. Bereiche von Legierungen, die chemisch und physikalisch homogen sind und die gleiche Kristallstruktur haben, werden als Phasen bezeichnet. Sie sind durch Grenzflächen voneinander getrennt. Im festen und flüssigen Zustand ist das Auftreten verschiedener Phasen von der Löslichkeit der Legierungskomponenten abhängig. So können sich Schmelzen vollkommen, teilweise oder nicht ineinander lösen. Im Erstarrungsbereich setzt sich eine Legierung aus den Phasen Restschmelze und erstarrten Kristallen zusammen. Im festen Zustand können die Phasen ein Kristallgemisch aus reinen Kristallen der Komponenten (vollkommene Unlöslichkeit) oder aus Mischkristallen (vollständige Löslichkeit) bilden. Jede Phase ist durch spezielle Eigenschaften gekennzeichnet. Dementsprechend sind Phasenänderungen oder -übergänge mit Eigenschaftsänderungen verbunden /50/, /51/.

Im Gleichgewicht kann die Anzahl der in einem Bereich existenten Phasen qualitativ mit Hilfe der Gibbs'schen Phasenregel beschrieben werden. Dabei ist die Zahl der Freiheitsgrade f' , welche ein System besitzt, um 2 größer als die Differenz aus der Zahl der Komponenten n und der Zahl der Phasen P /52/:

$$f' = n - P + 2$$

2.17

Aus den Abkühlungskurven verschiedener Elemente und Legierungen können bei gegebener Temperatur alle sich ergebenden Phasen in einem Phasen- oder Zustandsdiagramm dargestellt werden. Sie stellen den Gleichgewichtszustand jedes Mischungsverhältnisses dar, wobei der Ablauf der Erstarrung verfolgt wird. Die Halte- und Knickpunkte der Abkühlungslinien ergeben Phasengrenzlinien. Ist der Erstarrungsbeginn nicht mit einem Haltepunkt verbunden, dass heißt der Temperaturverlauf ist weiter fallend, so handelt es sich um einen Erstarrungs- beziehungsweise Schmelzbereich /51/, /53/.

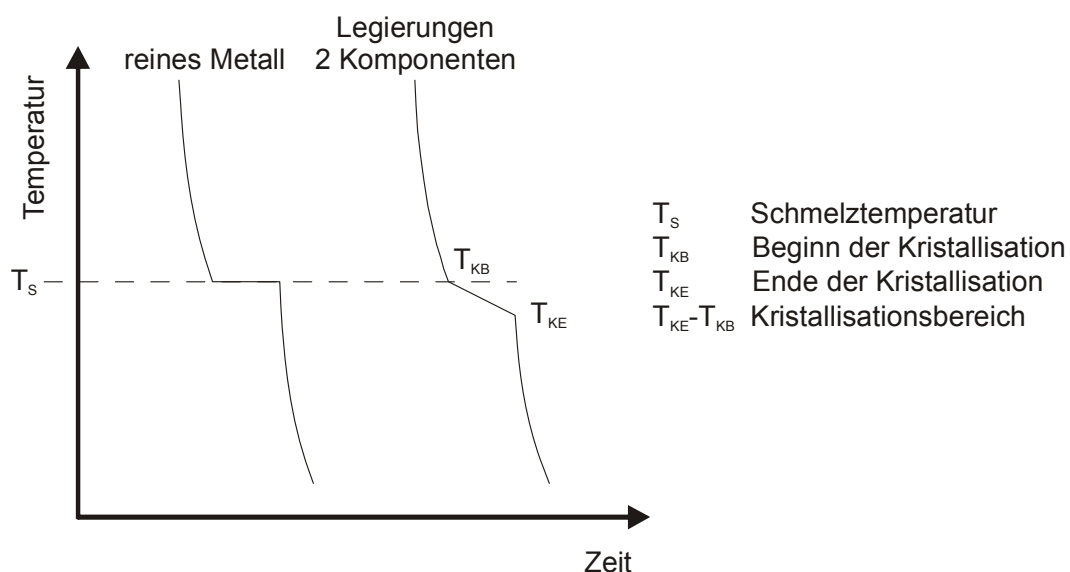


Abbildung 2.9: Abkühlverhalten von ein- und zweiphasigen Systemen

2.2.4.2 Phasendiagramme für Zweistoffsysteme

Phasendiagramme für Zweistoffsysteme sind so aufgebaut, dass auf der Abszisse die sich zu 100% ergänzenden Komponenten aufgetragen werden. Die Ordinate zeigt die Temperatur der reinen Komponenten. Die einzelnen Phasen werden durch Grenzlinien voneinander abgetrennt. Dabei wird die obere Begrenzungslinie, welche die flüssige Phase vom Erstarrungsbereich trennt, als Liquiduslinie bezeichnet. Die untere Begrenzungslinie, auch

Soliduslinie genannt, trennt den Erstarrungsbereich von den festen Phasen. Dementsprechend schließen Liquidus- und Soliduslinie den Erstarrungsbereich mit festen und flüssigen Phasen ein. Je nach gegenseitiger Löslichkeit im flüssigen oder festen Zustand werden unterschiedliche Grundtypen von Zustandsschaubildern unterschieden, welche für eine langsame Abkühlung gelten. Diese sollen nachfolgend kurz erläutert werden /51/.

Im Fall der vollkommenen Unlöslichkeit im flüssigen und im festen Zustand liegen die Komponenten in beiden Zuständen vollkommen getrennt vor (siehe Abbildung 2.10). Als Beispiel ist das System Eisen – Blei zu nennen.

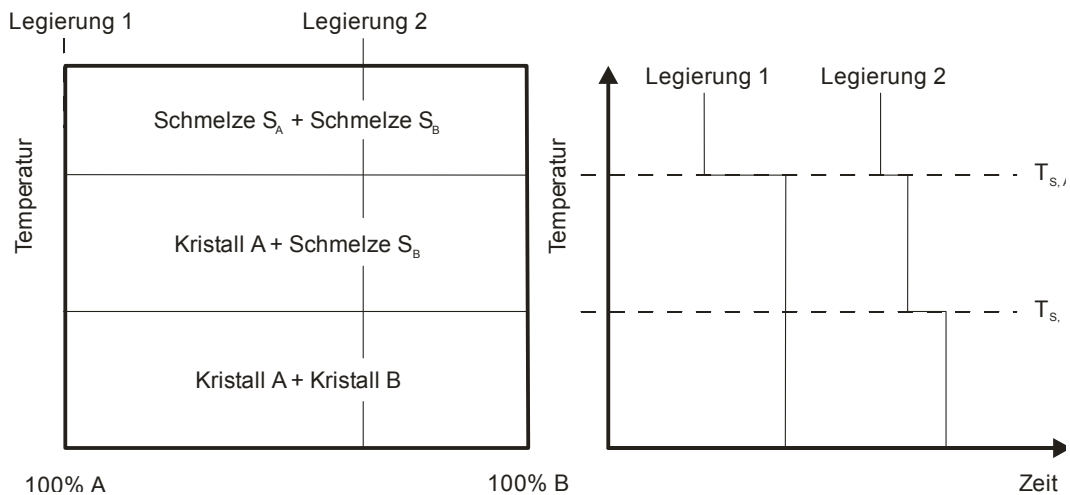


Abbildung 2.10: Zweistoffsystem – vollständige Unlöslichkeit im flüssigen und festen Zustand

Liegt eine vollständige Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand vor, so erfolgt die Erstarrung über ein gemeinsames Raumgitter in Form von Mischkristallen (siehe Abbildung 2.11). Die Anzahl der vorliegenden Phasen beträgt im flüssigen Zustand eine, im Erstarrungsbereich zwei und im festen Zustand eine. Das vorliegende Verhalten wird auch als Grundsystem I bezeichnet. Das reale Zweistoffsystem Kupfer – Nickel zeigt ein solches Verhalten.

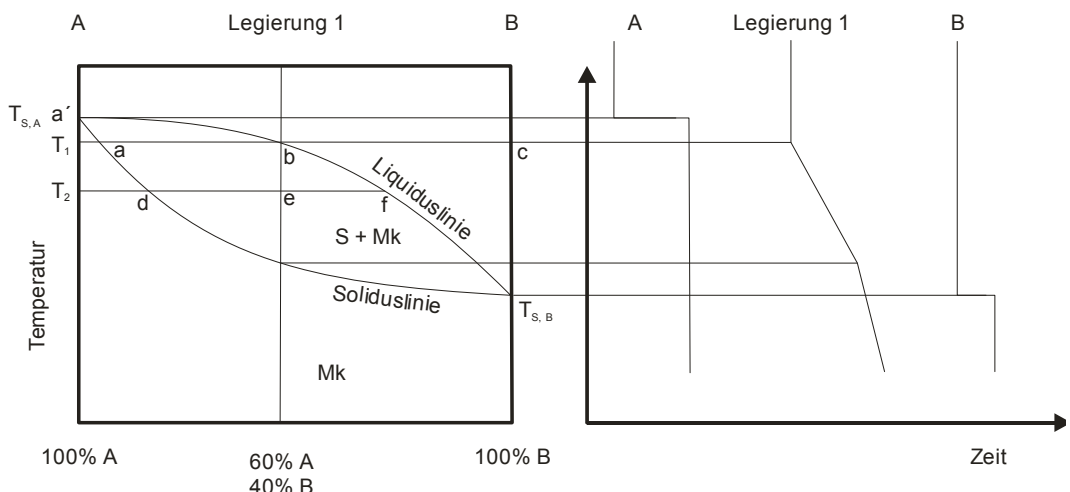


Abbildung 2.11: Zweistoffsystem – vollständige Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand

Die Legierung 1 in der Abbildung 2.11 setzt sich aus 60% A und 40% B zusammen. Die Legierung weist beim Durchlaufen des Phasendiagrammes jeweils einen Schnittpunkt mit der Liquidus- und der Soliduslinie auf, welche in der Abkühlungskurve als Knickpunkte ersichtlich

sind. Zwischen den Knickpunkten in der Abkühlungslinie liegt der Erstarrungsbereich der Legierung. Im Gegensatz dazu weisen die Komponenten A und B Haltepunkte in den Abkühlungslinien auf.

Beim Abkühlen aus der Schmelze werden verschiedene Phasenzustände durchlaufen. Die reinen Komponenten liegen bis zu ihren Schmelztemperaturen im flüssigen Zustand vor. Nach Durchlaufen des Haltepunktes kommt es bei weiterer Abkühlung zur Kristallbildung, wobei Kristalle der Zusammensetzung A oder B ausgeschieden werden. Für die hier vorliegende Legierung 1 kommt es bei Unterschreitung der Liquiduslinie (Temperatur T_1) zur Ausscheidung von Mischkristallen mit der Zusammensetzung a. Die Mischkristalle sind a-reicher als die ursprüngliche Schmelze. Die verbleibende Schmelze verarmt an a, wird also b-reicher. Insgesamt bleibt jedoch die ursprüngliche Zusammensetzung erhalten. Eine weitere Temperaturabsenkung auf die Temperatur T_2 ist mit Konzentrationsänderungen von Mischkristallen und Restschmelze verbunden. So werden bei der Temperatur T_2 Mischkristalle der Zusammensetzung d ausgeschieden. Die zuvor erstarrten Mischkristalle gleichen ihre Zusammensetzung a durch Diffusion der Zusammensetzung d an. Die Zusammensetzung der Restschmelze verändert sich von Konzentration b auf f. Eine weitergehende Abkühlung ist mit dem Erreichen und Unterschreiten der Soliduslinie verbunden. Hier liegen nur noch Mischkristalle mit der Zusammensetzung 60% A und 40% B vor.

Die im Erstarrungsbereich vorliegenden Mengenverhältnisse der Phasen Mischkristalle und Restschmelze lassen sich mit Hilfe des Hebelgesetzes bestimmen. Dabei wird im Phasenfeld des Erstarrungsbereiches eine waagerechte Hilfslinie gezogen. Diese Hilfslinie schneidet den Hebelpunkt der ausgewählten Legierung sowie die Liquidus- und die Soliduslinie. Die Gesamtlänge der Hilfslinie zwischen den Schnittpunkten mit der Liquidus- und der Soliduslinie entspricht 100% der Menge Restschmelze und Mischkristall. Der Anteil Schmelze entspricht dem des Phasenfeldes Schmelze abgekehrten Hebelarms und der Anteil Mischkristalle entspricht dem des Phasenfeldes Mischkristall abgekehrten Hebelarms. Dementsprechend beträgt das Mengenverhältnis der Legierung 1 bei der Temperatur T_2 in der Abbildung 2.11 /51/:

$$\overline{df} = 100\% \quad 2.18$$

$$\frac{\overline{de}}{\overline{ef}} = \frac{\text{Menge der Restschmelze Konzentration } f}{\text{Menge der Mischkristalle Konzentration } d} = \frac{35\%}{65\%} \quad 2.19$$

Das Grundsystem II weist eine vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustand und eine vollkommene Unlöslichkeit im festen Zustand auf (siehe Abbildung 2.12). Aufgrund dessen erfolgt im flüssigen Zustand keine Entmischung und im Erstarrungsbereich werden reine Kristalle der Komponenten aus der gemeinsamen Schmelze ausgeschieden. Die Liquiduslinie zeigt einen V-förmigen Verlauf, während die Soliduslinie horizontal verläuft. Der Schnittpunkt beider Linien wird als eutektischer Punkt bezeichnet, die Zusammensetzung der Legierung in diesem Punkt als Eutektikum. Ein reales Zweistoffsystem mit den genannten Eigenschaften ist Wismut – Cadmium.

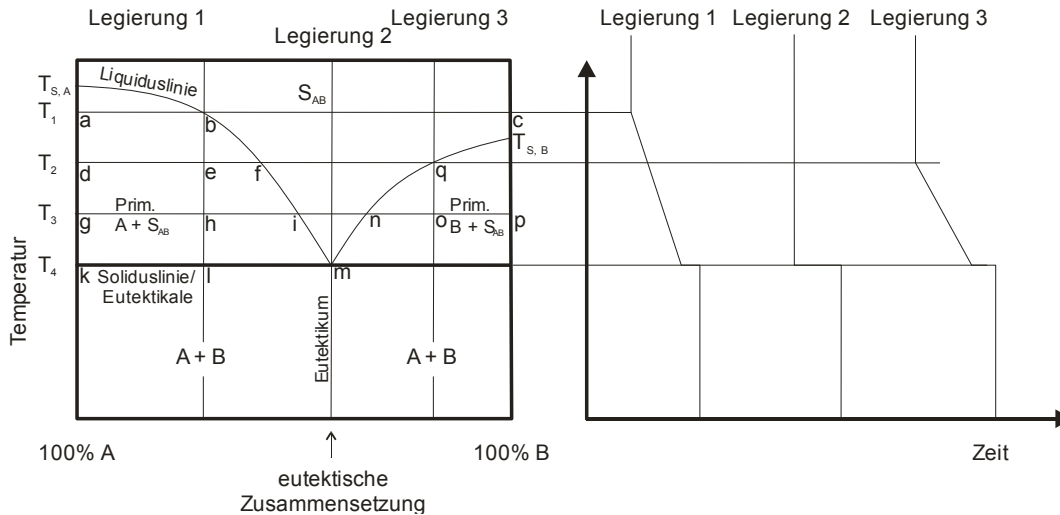


Abbildung 2.12: Zweistoffsystem – vollkommene Löslichkeit im flüssigen und vollkommene Unlöslichkeit im festen Zustand

Das Eutektikum besitzt den Gefügeanteil mit der geringsten Schmelztemperatur. Wird die Eutektikale unterschritten, erfolgt keine Gefügeveränderung mehr. Die zuerst ausgeschiedenen A-Kristalle heben sich deutlich vom feinverteilten, feinkörnigen eutektischen Kristallgemisch aus A- und B-Kristallen ab. Es wird jedoch nicht zwischen Primärkristallen und eutektischen Kristallen sondern nach der Zusammensetzung unterschieden, so dass hier die beiden Phasen A- und B-Kristalle vorliegen. Das Eutektikum weist in der Abkühlungslinie ebenso wie die reinen Komponenten einen Haltepunkt auf, jedoch liegt die Erstarrungstemperatur unterhalb derer der reinen Komponenten. Dies ist auf die wechselseitige Behinderung der Kristallisation im Erstarrungsbereich zurückzuführen. Auch hier können entsprechend dem Hebelgesetz die Mengenverhältnisse der Phasen bestimmt werden. Für die Legierung 1 bei der Temperatur T_4 stellt es sich wie folgt dar /51/:

$$\overline{km} = 100\% \tag{2.20}$$

$$\frac{\overline{kl}}{\overline{lm}} = \frac{\text{Menge der Restschmelze Konzentration } m}{\text{Menge der A – Kristalle}} = \frac{50\%}{50\%} \tag{2.21}$$

Das System mit begrenzter Randlöslichkeit stellt eine Abwandlung des soeben diskutierten eutektischen Systems dar. Dabei liegt eine begrenzte Löslichkeit im festen Zustand vor, welche mit der Bildung von Mischkristallen verbunden ist. Demzufolge erfolgt die Bildung des Eutektikums aus zwei Mischkristallarten. Die Phasengebiete in denen zwei Mischkristallarten vorliegen, werden als Mischungslücke bezeichnet (siehe Abbildung 2.13). Die Mischkristalle werden als α -Mischkristall bezeichnet, wenn B-Atome im A-Kristall gelöst sind. Wenn hingegen A-Atome im B-Kristall gelöst sind, liegt ein β -Mischkristall vor /51/.

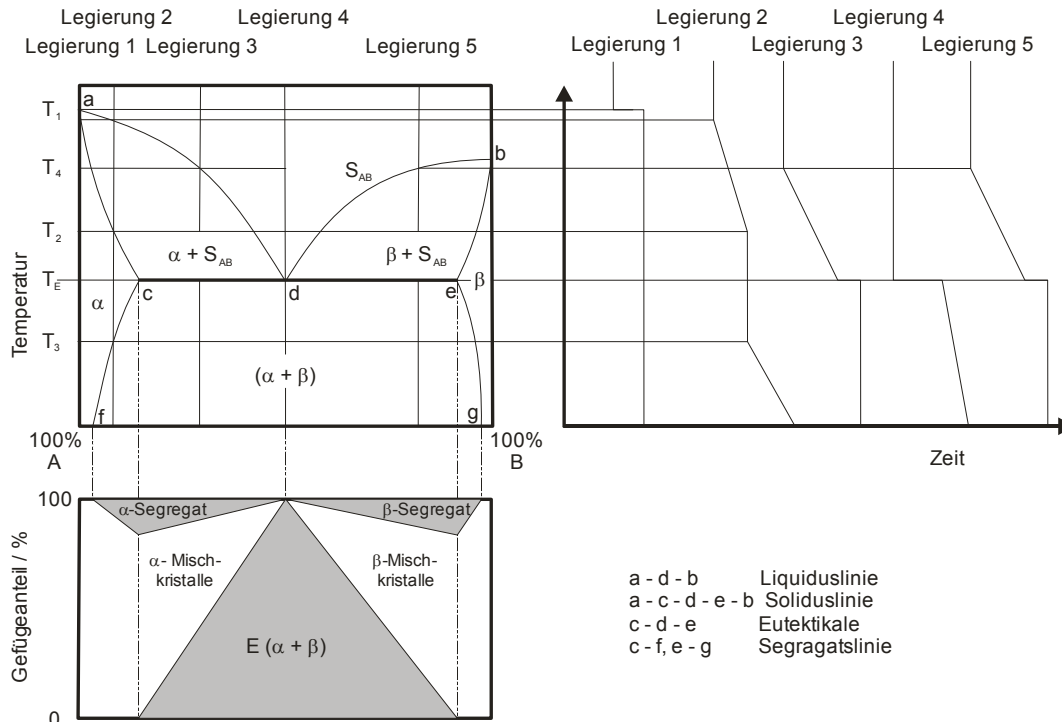


Abbildung 2.13: Zweistoffsystem – System mit begrenzter Randlöslichkeit

Das System mit begrenzter Randlöslichkeit weist sieben Phasengrenzlinien auf. Die Felder S_{AB} , $\alpha + S_{AB}$ und $\beta + S_{AB}$ sind durch zwei Liquiduslinien voneinander getrennt. Die Erstarrungsbereiche werden durch drei Soliduslinien von den festen Phasen α und β abgegrenzt. Die festen Phasen sind durch zwei Segregatslinien voneinander getrennt. Das Phasengemisch $\alpha + \beta$ wird als Mischungslücke bezeichnet, da hier die Komponente A keine vollständige Löslichkeit in der Komponente B aufweist. Die Liquidus- und Soliduslinien besitzen einen gemeinsamen Punkt im Eutektikum /51/.

Der Erstarrungsverlauf wird nachfolgend am Beispiel der Legierung mit der Konzentration 2 beschrieben. Beim Erreichen des Schnittpunktes Legierung 2 – Liquiduslinie bei der Temperatur T_1 scheiden sich primäre α -Mischkristalle aus. Eine weitere Temperaturabsenkung führt zur Bildung von Mischkristallen mit einem Konzentrationsverlauf entlang der Soliduslinie (a-c) und einer Konzentration der Schmelze entlang der Liquiduslinie (a-d). Nach Unterschreiten der Temperatur T_2 liegen bis zum Erreichen der Temperatur T_3 erstarrte Mischkristalle mit der gleichen Zusammensetzung wie die ausgewählte Legierung vor. Im Punkt T_3 wird die Löslichkeitsgrenze von B in A erreicht, die mit sinkender Temperatur abnimmt. Die Folgen sind das Ausscheiden von B-Atomen aus den α -Mischkristallen und die Bildung von sekundären β -Mischkristallen. Dabei ändert sich die Konzentration der β -Mischkristalle in Abhängigkeit der Temperatur entlang der Gleichgewichtslinie (e-g) und es kommt zur Ausscheidung von sekundären α -Mischkristallen aus den sekundären β -Mischkristallen /51/.

Neben den bereits beschriebenen Grundsystemen existiert ein Grundsystem III. Dieses sogenannte peritektische System weist zwar eine Mischkristallbildung sowie eine waagerechte Soliduslinie auf, jedoch ist in der Liquiduslinie kein Minimum vorhanden. Es erfolgt also keine Bildung eines Eutektikums. Die Umwandlung einer festen Phase und einer Schmelze in eine andere feste Phase wird als peritektische Umwandlung bezeichnet. Sie erfolgt direkt an der Grenzfläche zwischen Schmelze und Primärkristallen. Die dabei vorherrschende konstante Temperatur ist die sogenannte peritektische Umwandlungstemperatur /51/.

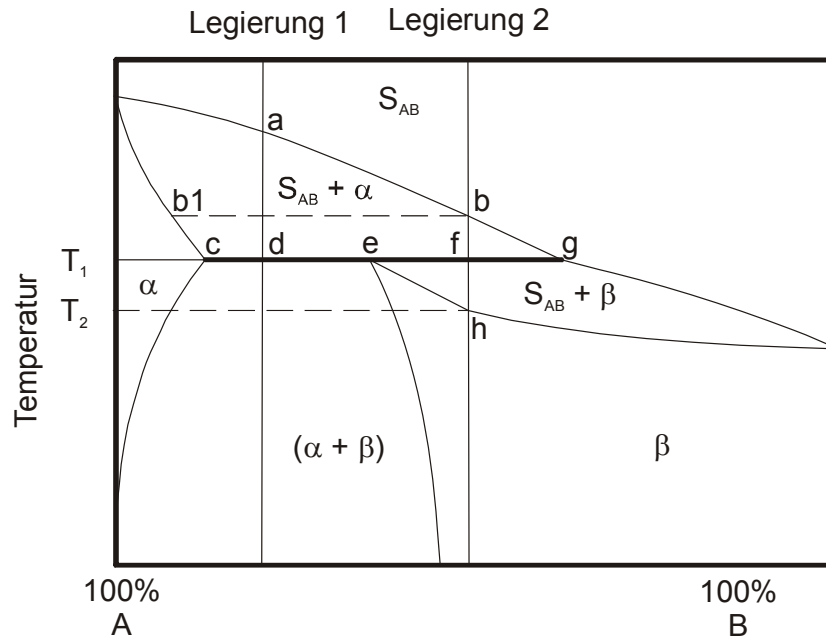


Abbildung 2.14: Peritektisches System

In der Praxis tritt häufig der Fall ein, dass zwei Legierungskomponenten eine Verbindung eingehen. Die Gitterstruktur dieser intermetallischen Verbindung ist im Vergleich zu einfachen dicht gepackten Strukturen der Metalle wesentlich komplexer und durch eine geringere Packungsdichte gekennzeichnet. Die Kristallarten können stöchiometrisch angeordnet sein (z.B. Fe_3C) oder Mischkristallbereiche mit geordneter und ungeordneter Verteilung aufweisen (z.B. Kupfer-Zink-System). Die Mischkristalle werden mit griechischen Buchstaben oder chemischen Formeln bezeichnet. Falls kongruent schmelzende intermetallische Verbindungen vorliegen, kann das System auf zwei einfache binäre Systeme zurückgeführt werden /51/.

2.2.4.3 Phasendiagramme für Dreistoffsysteme

Heutige Werkstoffe weisen in der Regel mehr als zwei Legierungskomponenten auf. Durch das Hinzufügen einer dritten Legierungskomponente kommt es zur Verschiebung sämtlicher Phasengrenzen. Deren exakte Darstellung im Phasendiagramm erfolgt in räumlichen Dreistoffsystemen. Eine Voraussetzung für deren Darstellung ist, dass sich die drei Komponenten in jedem Punkt zu 100% ergänzen. Die obere und untere Fläche eines räumlichen Dreistoffsystems besteht aus jeweils einem gleichseitigen Dreieck. Die Seitenflächen stellen das jeweilige binäre System dar. Für eutektische Systeme kann die in Abbildung 2.15 ersichtliche Projektionsdarstellung gewählt werden. Komplexere Systeme werden als isotherme Schnitte mit zugehörigen Phasenfeldern (Horizontalschnitte) oder Temperatur-Konzentrationschnitte (Vertikalschnitte) abgebildet /51/.

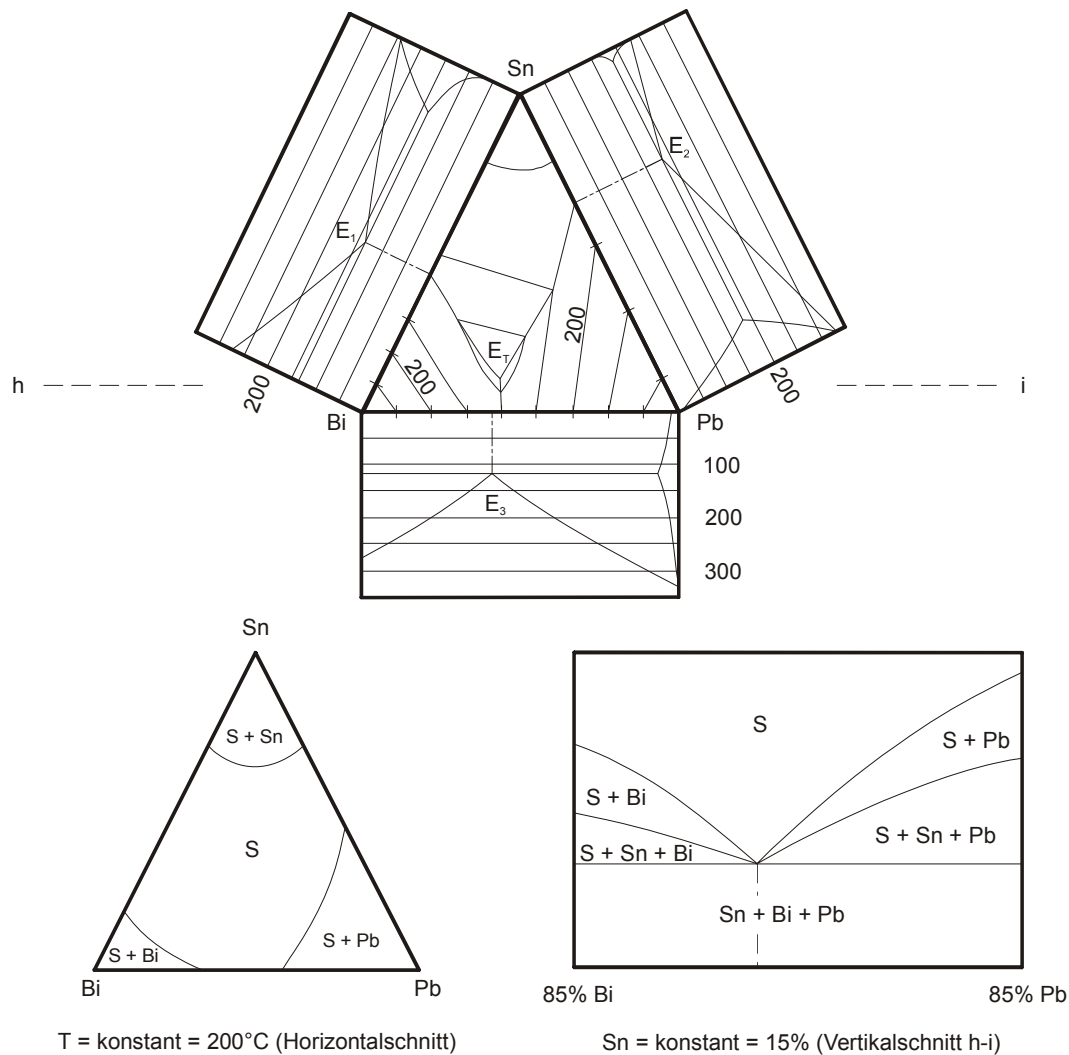


Abbildung 2.15: Projektionsdarstellung anhand des Dreistoffsystems Bi-Pb-Sn mit Schnitten

Die beschriebenen Phasendiagramme für Zwei- und Dreistoffsysteme gelten nur unter idealen Bedingungen. Dazu zählen sehr langsame Abkühlung und eine gleichmäßige Verteilung der Legierungskomponenten im Volumen. Die genannten Bedingungen sind jedoch in der Realität kaum anzutreffen, so dass nicht genügend Zeit zum Konzentrationsausgleich durch Diffusion innerhalb eines Mischkristalls zur Verfügung steht. So können innerhalb eines Mischkristalls Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung auftreten, welche auf eine schnelle Abkühlung und Behinderung der Diffusion zurückzuführen sind. Dabei kann eine erhöhte Korrosionsneigung durch die Bildung von Lokalelementen auftreten. Zur Vermeidung der Korrosionsneigung wird eine Glühbehandlung dicht unter der Soliduslinie empfohlen /51/.

2.2.4.4 Das Doppel-Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff

Das Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff beschreibt in Abhängigkeit von Temperatur und Kohlenstoffgehalt die Existenzbereiche der verschiedenen Eisen-Kohlenstoff-Mischkristalle und des Zementits (Fe_3C) für den Gleichgewichtszustand. Da die in der Praxis auftretenden Temperaturänderungen sehr hoch sein können, sind mit Hilfe des Diagramms nur begrenzte Aussagen über den Gefügestand möglich. Für das System Eisen-Kohlenstoff existieren die beiden in der Abbildung 2.16 ersichtlichen Phasendiagramme. Zum einen das stabile Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff (gestrichelte Linien) und das metastabile Phasendia-

gramm Eisen-Zementit (durchgezogene Linien). Das stabile Phasendiagramm ist für Gusseisenwerkstoffe mit höheren Siliziumgehalten sowie sehr langsamen Abkühlgeschwindigkeiten beim Erstarren relevant. Der Aufbau von Stählen wird im Wesentlichen von dem metastabilen Zustandsschaubild Eisen-Zementit bestimmt und ist insbesondere bei der Wärmebehandlung von Relevanz. Für technische Belange ist das letztgenannte Legierungssystem als hinreichend stabil anzusehen /54/.

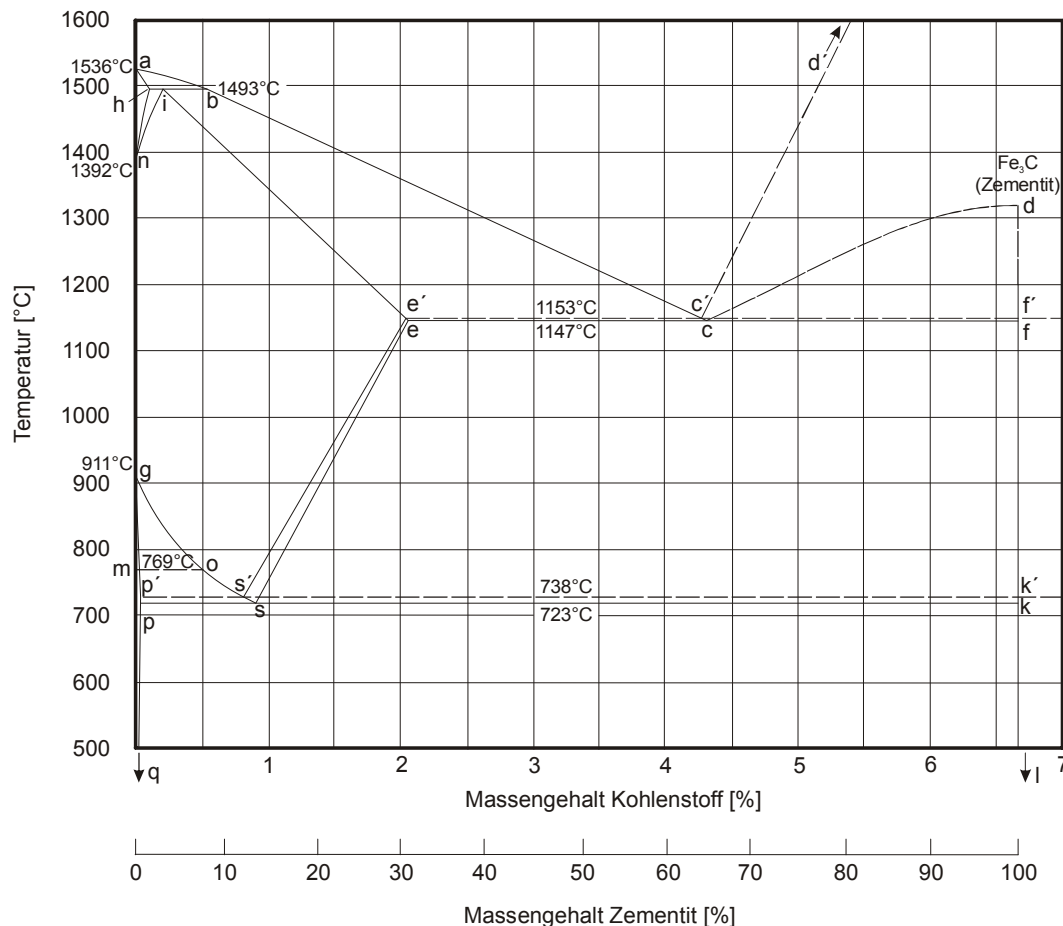


Abbildung 2.16: Stabiles Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff und metastabiles Phasendiagramm Eisen-Eisenkarbid

Der allgemeine Aufbau des Doppelschaubildes Eisen-Kohlenstoff

In der Abbildung 2.16 ist der für die Praxis wichtige Teil des Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramms wiedergegeben. Da das Eisen mit dem Kohlenstoff Zementit bildet, kann das Zustandsschaubild als vollständiges Zweistoffsystem Eisen-Zementit aufgefasst werden. Der Massenanteil Zementit ist parallel zum Kohlenstoffanteil auf der Abszisse dargestellt. Die Schmelze des reinen Eisens weist eine Erstarrungstemperatur von 1.536°C auf. Dabei erfolgt die Bildung von δ -Mischkristallen mit einem kubisch-raumzentrierten Gitter. Die Atome sind in den Ecken und der Raummitte eines Würfels angeordnet. Bei der Erwärmung und Abkühlung des Eisens treten im festen Zustand mehrere Umwandlungen ein, welche bestimmten Haltepunkten A der Temperatur-Zeit-Kurve entsprechen /55/:

- A₄-Punkt: 1.392°C Bildung von γ -Mischkristallen
- A₃-Punkt: 911°C Bildung von unmagnetischen α -Mischkristallen
- A₂-Punkt: 769°C Bildung von ferromagnetischen α -Mischkristallen
- A₁-Punkt: 723°C Bildung von Perlit bei kohlenstoffhaltigem Eisen

Die zuvor beschriebene Kristallform geht am A_4 -Punkt in ein kubisch-flächenzentriertes Gitter über, wobei die Atome in den Ecken und den Flächenmitten eines Würfels angeordnet sind. Das Erreichen des A_3 -Punktes ist mit der Rückwandlung der Atomordnung in ein kubisch-raumzentriertes Gitter verbunden. Dementsprechend handelt es sich beim δ - und α -Eisen um eine einheitliche Phase mit gleichartigen, isomorphen Kristallen, deren Beständigkeitsbereich bei Temperaturen von 1.392°C bis 911°C unterbrochen ist. Das γ -Gitter ist eine dichte Kugelpackung, während das Gitter des δ - und α -Eisens weniger dicht gepackt ist. Aufgrund dieser Tatsache kommt es beim Erhitzen am A_3 -Punkt zur Volumenverkleinerung des Eisens und am A_4 -Punkt zur Volumenvergrößerung. Die Volumenänderungen sind sprunghafter Natur. Das Erreichen des Haltepunkts A_2 bei der Abkühlung ist mit dem Auftreten des Ferromagnetismus des Eisens verbunden. Die Erwärmung über diesen Punkt hinaus geht mit dem Verlust des Ferromagnetismus einher. Eine Änderung des Kristallaufbaus erfolgt in diesem Punkt nicht. Das Lösungsvermögen des Kohlenstoffs im Eisen ist von der Gitterform und der Temperatur abhängig. Das flächenzentrierte γ -Eisen hat im Gegensatz zum raumzentrierten δ - und α -Eisen ein sehr viel größeres Lösungsvermögen für Kohlenstoff. Die Kohlenstoffatome werden im Eisengitter in die Oktaederlücken eingelagert. Die Oktaederlücken sind beim γ -Eisen in der Würfelmitte und der Mitte der Würfelkanten angeordnet. Beim δ - und α -Eisen liegen die Oktaederlücken auf der Flächenmitte und der Mitte der Würfelkanten /55/.

Das metastabile Phasendiagramm Eisen-Zementit

In der Abbildung 2.17 ist das Phasendiagramm Eisen-Eisenkarbid dargestellt. Die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen sind oberhalb der Liquiduslinie (a-b-c-d) schmelzflüssig. Durch zunehmenden Kohlenstoffgehalt bis 4,3 Ma.-% wird der Schmelzpunkt gegenüber dem reinen Eisen bis auf 1.147°C gesenkt und steigt mit weiter zunehmendem Kohlenstoffgehalt wieder an. Dementsprechend liegt am Punkt c ein Eutektikum vor. Oberhalb der Linie (a-h-i-e-c-f) liegt ein Gemisch aus Schmelze und Kristallen vor. Unterhalb dieser Linie (Soliduslinie) befindet sich der feste Zustand. Bei der Abkühlung des festen Zustandes bis auf Raumtemperatur erfolgen verschiedene Umwandlungen. Unter anderem kommt es beim reinen Eisen zur Änderung des Gitterzustandes oder bei Fe-C-Legierungen zur Bildung von Zementit. Der Bereich (n-i-e-s-g-n) beinhaltet die Phase γ -Mischkristall (Austenit), in der Kohlenstoff interstitiell gelöst ist. Die maximale Kohlenstofflöslichkeit wird bei 2,06 Ma.-% Kohlenstoff und einer Temperatur von 1.147°C erreicht. Entlang der Linie (g-s-e) ist mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt bis 0,8 Ma.-% der Austenit bis zu einer Temperatur von 723°C stabil. Ein weiterer Anstieg des Kohlenstoffgehalts verschiebt die Beständigkeit des Austenits zu höheren Temperaturen. Die Abkühlung von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,8 Ma.-% auf 723°C führt zur Bildung des eutektoiden Gefüges Perlit. Perlit besteht aus α -Mischkristallen und Zementit. Die Perlitbildung erfolgt durch diffusionsgesteuerte Umwandlung des Austenits, häufig entlang der Korngrenzen. Kohlenstoffdiffusion vor der Wachstumsfront bewirkt die hohen Unterschiede im Kohlenstoffgehalt zwischen Ferrit (0,02 Ma.-%), Austenit (0,8 Ma.-%) und Zementit (6,67 Ma.-%). Mit sinkender Temperatur bis auf Raumtemperatur nimmt die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Ferrit ab, so dass es zur Bildung von Tertiärzementit kommt /54/.

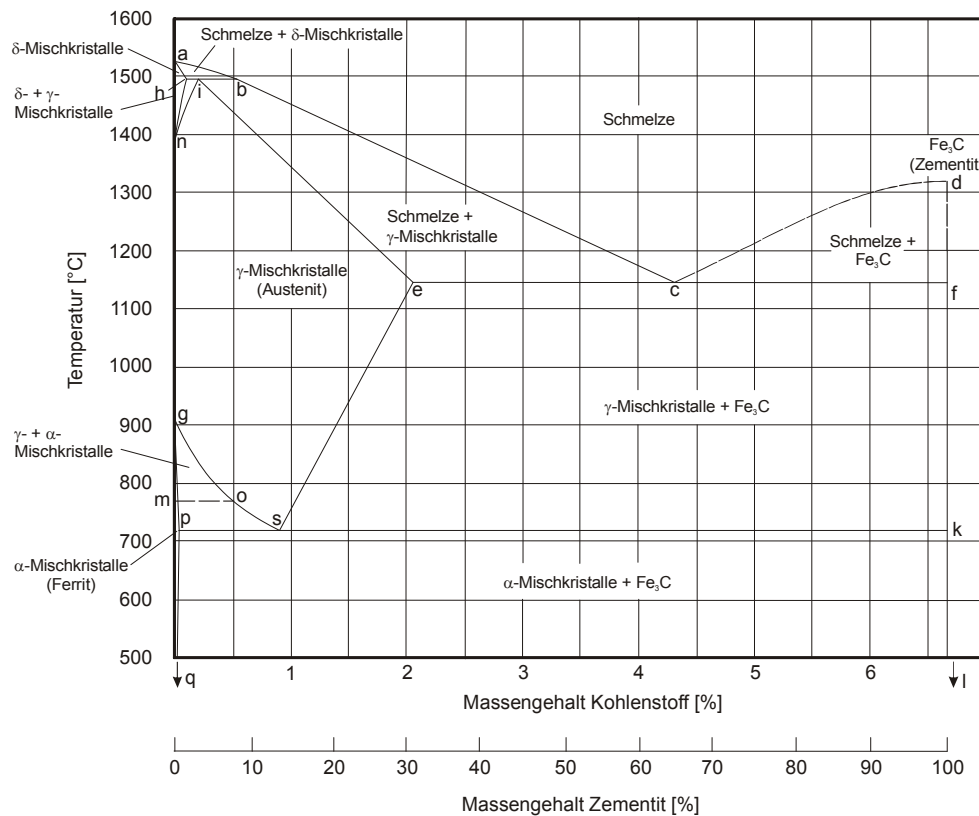


Abbildung 2.17: Zustandsfelder im System Eisen - Eisenkarbid

Bei untereutektoiden Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt $< 0,8$ Ma.-% wird das Austenitgitter in ein Ferritgitter umgewandelt. Dies läuft im durch die Linien (g-s) und (p-s) eingeschlossenen Bereich ab. Eine sinkende Temperatur führt zu einem zunehmenden Ferritanteil und einem abnehmenden Austenitanteil. Da der Ferrit nur $0,02$ Ma.-% Kohlenstoff interstitiell aufnehmen kann, steigt der Kohlenstoffgehalt im Austenit an. Schließlich wird der Austenit bei einer Temperatur von 723°C und einem Kohlenstoffgehalt von $0,8$ Ma.-% in Perlit umgewandelt. Bei übereutektoiden Stählen (Kohlenstoffgehalt $> 0,8$ Ma.-%) wird Kohlenstoff aus dem Austenit verdrängt und es erfolgt, bevorzugt an den Korngrenzen, die Bildung von Sekundärzementit. Die vermehrte Zementitausscheidung führt zur Kohlenstoffabnahme im Austenit bis eine Kohlenstoffkonzentration von $0,8$ Ma.-% erreicht wird. Dann erfolgt wiederum die Bildung von Perlit aus dem Austenit /54/.

Eisen-Kohlenstofflegierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von $4,3$ Ma.-% erstarren bei 1.147°C eutektisch. Es werden gleichzeitig Austenit und Zementit (Ledeburit I) gebildet. Unterhalb dieser Temperatur wandelt sich Austenit, wie soeben für die übereutektoiden Stähle beschrieben, um. Bei Kohlenstoffgehalten $< 4,3$ Ma.-% beginnt das Erstarren mit der Ausscheidung von γ -Mischkristallen. Die Schmelze reichert sich dabei mit Kohlenstoff an und erstarrt bei 1.147°C eutektisch. Bei Kohlenstoffgehalten $> 4,3$ Ma.-% erfolgt zunächst die Ausscheidung von Primärzementit /54/.

Moderne Eisenbasiswerkstoffe enthalten neben Kohlenstoff weitere Legierungselemente. Deren Vorhandensein beeinflusst das Umwandlungsverhalten und damit die Existenzbereiche der Gefügebestandteile. Aus diesem Grund sind in der Praxis Mehrstoff-Schaubilder für eine exakte Beschreibung der Gefügeausbildung erforderlich. Die zum Einsatz kommenden Legierungselemente haben unterschiedliche Wirkungen. Molybdän, Wolfram und Silizium erhöhen die eutektoiden Temperatur und verringern den eutektoiden Kohlenstoffgehalt. Chrom und Nickel bewirken eine Veränderung des Existenzbereiches des Austenits, wobei ihn Chrom verkleinert und Nickel bis auf Raumtemperatur erweitert (austenitische Stähle) /54/.

2.2.5 Korrosionsarten

Bei Hochtemperaturkorrosionsprozessen werden vier Grundarten unterschieden, welche bei technischen Anwendungen nebeneinander auftreten können. Im Einzelnen handelt es sich dabei um Oxidation, Aufkohlung, Aufschwefelung und Aufstickung (siehe Abbildung 2.18) /56/.



Abbildung 2.18: Einteilung der Hochtemperaturkorrosion in ihre Grundtypen

In kraftwerkstechnischen Anlagen treten neben Oxidation auch Aufschwefelung und Aufkohlung auf. Die hohen negativen freien Standardenthalpien der Metalloxide führen bereits bei geringen Sauerstoffpartialdrücken zum Ablauf der Oxidationsreaktionen. Demzufolge werden in oxidierenden Rauchgasatmosphären aufgrund des dort vorherrschenden hohen Sauerstoffpartialdruckes überwiegend Oxidationsreaktionen ablaufen. Das Auftreten von Aufschwefelungs- und Aufkohlungsreaktionen wird erst mit einer sinkenden Sauerstoffaktivität einsetzen. Dazu sind eine zunehmende Kohlenstoffaktivität beziehungsweise ein steigender Schwefelpartialdruck erforderlich, welche mit einer weniger negativen freien Standardenthalpie verbunden sind. Des Weiteren sind die freien Standardenthalpien der Sulfide von Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom und Aluminium recht ähnlich. Dies führt im Gegensatz zur Oxidation nicht zur selektiven Sulfidierung von Chrom und Aluminium /57/. Dementsprechend ist der in der Abbildung 2.18 farblich gekennzeichnete Bereich für diese Arbeit maßgeblich. Unbekannte Einflussgrößen sind die Asche, vorhandene Ablagerungen und das Schichtwachstum. Aufstickung ist vor allem in petrochemischen Anlagen anzutreffen und für diese Arbeit nicht relevant. Die für die Kraftwerkstechnik relevanten drei Grundarten werden im Folgenden näher erläutert.

2.2.5.1 Oxidation

Die Oxidation beinhaltet Korrosionsreaktionen bei denen Oxide als Korrosionsprodukt gebildet werden. Bei der Oxidation von reinem Eisen in Sauerstoff oder Luft wird ein mehrschichtiges Oxid gebildet. Die Oxidschicht setzt sich entsprechend einem zunehmenden Sauerstoffpartialdruck und bei Temperaturen oberhalb 570°C aus Wüstit (Fe_xO), Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) zusammen. Unterhalb dieser Temperatur ist Wüstit nicht stabil (siehe Abbildung 2.19), so dass sich die Oxidschicht aus Magnetit und Hämatit zusammensetzt /58/.

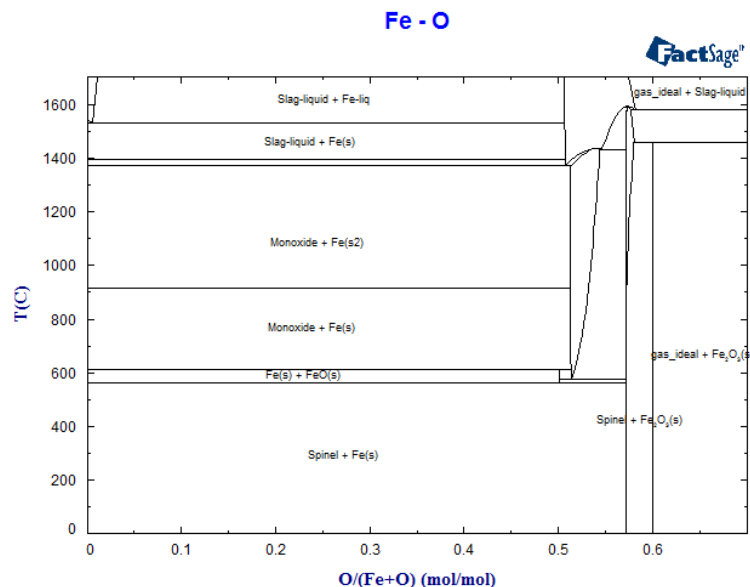


Abbildung 2.19: Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff

Wüstit weist in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck ein weites Homogenitätsfeld mit $0,05 \leq x \leq 0,15$ auf. Ursache der Stöchiometrieabweichung sind Eisenionenleerstellen im Kationengitter /48/, /58/. Die Leerstellen bewirken eine hohe Mobilität der Eisenkationen und Elektronen, so dass Oxidschichten aus Wüstit gegenüber Oxidschichten aus Magnetit hohe Korrosionsraten aufweisen /57/. Wüstit kristallisiert im kubischen NaCl-Gitter. Da die Gitterkonstante mit zunehmenden x linear abnimmt, kann aus röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten auf die Wüstitzusammensetzung geschlossen werden /57/. Magnetit verfügt über eine inverse Spinellstruktur, in dem Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Packung bilden. Dabei nehmen Fe^{2+} -Ionen die Oktaederplätze sowie die Hälfte der Tetraederplätze ein und Fe^{3+} -Ionen die weiteren Tetraederplätze /48/. Hämatit kann in zwei Modifikationen vorliegen. Zum Einen als rhomboedrisches $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und zum Anderen als kubisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Oberhalb einer Temperatur von 400°C erfolgt die irreversible Umwandlung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /57/, /58/. Magnetit weist eine inverse Spinellstruktur auf. Das Anionenteilgitter ist aus einer kubisch-flächenzentrierten beinahe dichtesten Packung von Sauerstoffionen zusammengesetzt. Die Hälfte der dreiwertigen Kationen befindet sich auf Tetraederlücken. Die andere Hälfte der dreiwertigen Kationen sowie zweiwertige Kationen sind auf Oktaederlücken verteilt /58/.

Basierend auf den vorangegangenen Ausführungen zur Struktur und den Diffusionseigenschaften der Eisenoxide kann das Oxidschichtwachstum beschrieben werden (siehe Abbildung 2.20). Liegen die Temperaturen im Korrosionssystem oberhalb 570°C diffundieren Eisenkationen und Elektronen durch die Oxidschicht in Richtung der Grenzfläche Gas / Oxid. Im Gegenzug wird Sauerstoff durch das Oxid Hämatit bis an die Grenzfläche Magnetit / Hämatit transportiert. Dieser bildet mit den auswärts diffundierenden Eisenkationen neuen Hä-

matit. Die hohe Mobilität der Eisenkationen und Elektronen im Wüstit führt zu einer deutlich ausgeprägteren Wüstit-Oxidschicht im Vergleich zur Magnetit- und Hämatit-Oxidschicht. Das Schichtdickenverhältnis Wüstit : Magnetit : Hämatit beträgt etwa 95 : 4 : 1 bei 1.000°C /57/. In /58/ wird das Schichtdickenverhältnis oberhalb 600°C mit 90 : 7-10 : 1-3 angegeben. Bei Temperaturen unterhalb von 570°C kommt es zur Bildung von Magnetit und Hämatit, mit dem Hauptanteil Magnetit. Sinkende Temperaturen und abnehmende Sauerstoffpartialdrücke führen zur ausschließlichen Bildung von Magnetit, da die Keimbildung des Hämatits verzögert wird. Nach Ausbildung einer geschlossenen Hämatitschicht auf der Magnetitschicht sinkt die Oxidationsgeschwindigkeit. Ursache ist der geringere Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche Fe_3O_4 / Fe_2O_3 gegenüber dem äußeren Sauerstoffpartialdruck und der damit verbundenen Abnahme der Leerstellenkonzentration im Magnetit /57/.

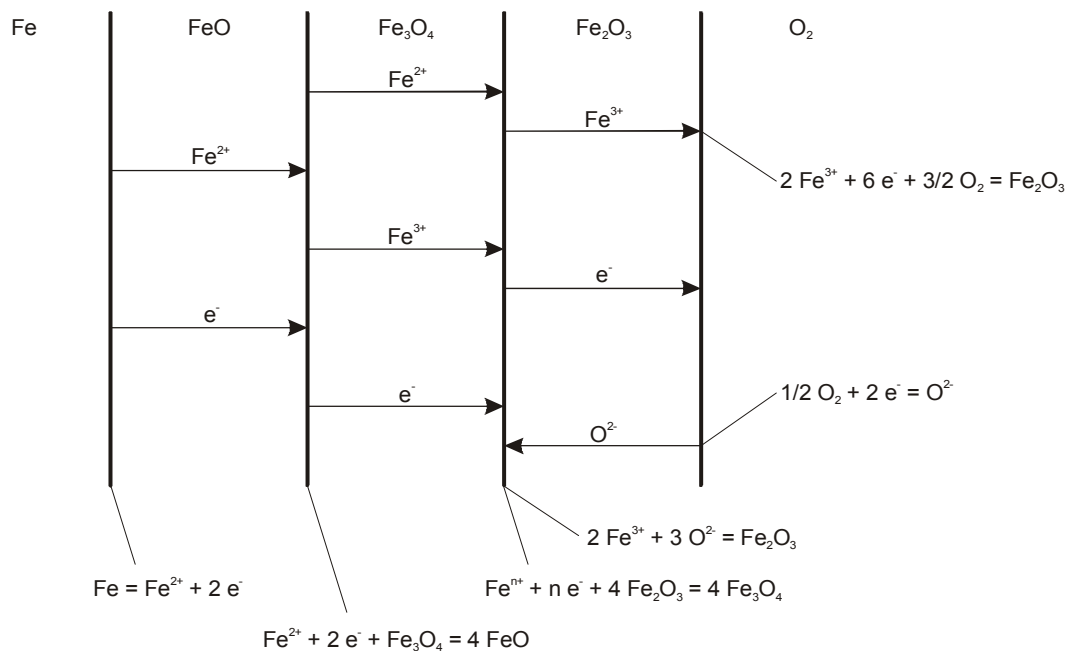


Abbildung 2.20: Eisenoxidation und Deckschichtaufbau bei Temperaturen oberhalb 570°C

Die chemische Zusammensetzung der technischen Stähle beeinflusst maßgeblich deren Oxidationsverhalten. Durch Zugabe bestimmter Legierungselemente kann das Oxidationsverhalten von Eisenlegierungen durch die Bildung hochstabiler Oxide verbessert werden. Dazu zählen neben Aluminium, Chrom, Mangan, Molybdän, Nickel und Silizium auch Titan. Insbesondere der Einsatz von Chrom als Legierungselement führt zu deutlich reduzierten Korrosionsgeschwindigkeiten bei technischen Stählen /58/. Bei Chromgehalten < 2% wachsen auf der Legierung eisenreiche Oxidschichten entsprechend dem parabolischen Wachstumsgesetz auf. In /59/ werden Korrosionsraten von $10^{-6} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ angegeben. Die Zugabe von Chrom bewirkt bereits bei Chromgehalten von 0,16% die Bildung von $FeO \cdot Fe_{2-x}Cr_xO_3$ Spinell-Partikeln ($0 \leq x \leq 2$). Die weitere Steigerung des Chromgehaltes im Bereich von 1,25 % bis 9,4 % Chromgehalt führt zu einer drastischen Reduzierung der Wachstumsraten der Oxide. Legierungen mit 1,25 % und 2,5 % Chromgehalt weisen einzelne Eisen-Chrom-Spinellpartikel an der Grenzschicht Metall / Oxid auf. Deren Anwesenheit reduziert die Diffusion von Eisenkationen. Höhere Chromgehalte haben das Aufwachsen dünner Eisen-Chrom-Spinellschichten und weiter abnehmender Diffusion der Eisenkationen zur Folge. Oberhalb der ausgebildeten Fe-Cr-Spinellschicht sind eine Magnetit- und eine Hämatitschicht anzutreffen. Die Ausbildung einer geschlossenen Fe-Cr-Spinellschicht bewirkt eine Abschwächung des in Richtung der Legierung gerichteten Leerstellenstromes und die Porenbildung an der Grenzfläche Fe-Cr-Spinell / Magnetit. Liegt der Chromgehalt der Legierung bei 14 bis 70 % erfolgt die Ausbildung einer Cr_2O_3 -Schicht mit einem Eisengehalt zwischen 0,6 und 1,4 %.

Der Eisengehalt ist umso niedriger je höher der Chromanteil der Legierung und je länger die Oxidationsdauer ist. Die parabolische Wachstumsrate reduziert sich auf $10^{-11} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ /59/, /60/. Oberhalb der Cr_2O_3 -Schicht kann Hämatit auftreten. Dessen Bildung wird durch die schnelle Diffusion von Eisen und der vergleichsweise langsamen Chromdiffusion hervorgerufen /57/. Eine minimale Korrosionsrate stellt sich bei einem Chromgehalt von 22,9 % ein /60/. Die dargestellten Zusammenhänge sind in der Abbildung 2.21 veranschaulicht /59/.

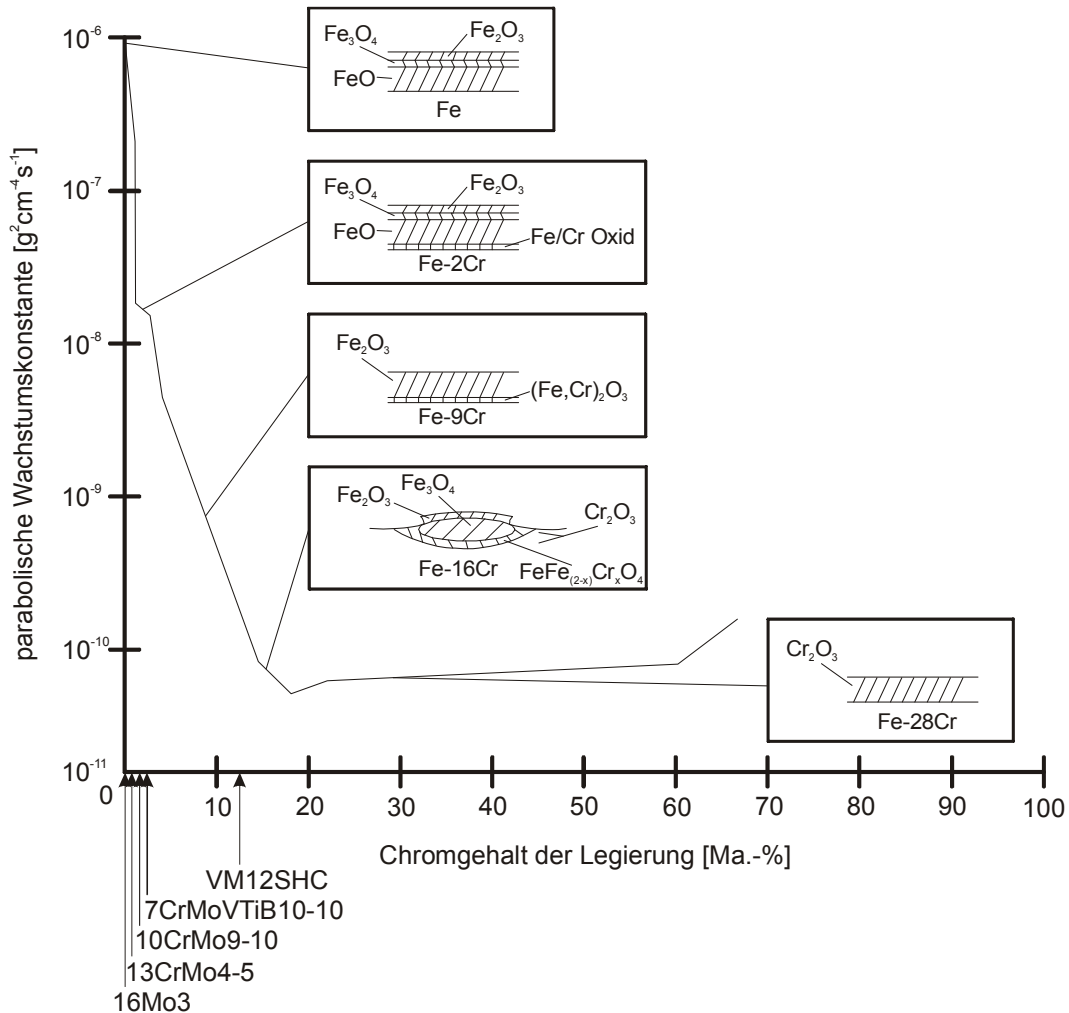


Abbildung 2.21: Entwicklung der parabolischen Wachstumskonstanten und der Oxidschichtaufbau in Abhängigkeit des Chromgehaltes bei 1.000°C und 0,13 bar Sauerstoff

In der Abbildung 2.21 sind die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Werkstoffe entsprechend ihrem Chromgehalt eingezeichnet. Bei den in dieser Arbeit realisierten Versuchsbedingungen ($T = 490^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) sind für die untersuchten Werkstoffe parabolische Wachstumsraten von $10^{-10} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ zu erwarten. Die Bildung von Cr_2O_3 als Deckschicht ist unter den genannten Versuchsbedingungen, den Chromgehalten der Werkstoffe und einer Auslagerungszeit von 1.110 Stunden nicht zu erwarten.

Kraftwerkstypische Rauchgasatmosphären haben neben Sauerstoff weitere korrosionsrelevante Bestandteile. Dabei handelt es sich um Schwefel, Wasserdampf und Kohlendioxid. Im Weiteren soll der Einfluss von Wasserdampf und Kohlendioxid diskutiert werden. Der Einfluss des Schwefels wird im Kapitel 2.2.5.2 Aufschwefelung dargestellt.

Einfluss von Wasserdampf

Die Oxidation von reinem Eisen in H₂-H₂O-Gemischen erfolgt bei Temperaturen von 500°C annähernd nach einem parabolischen Zeitgesetz. Die parabolische Zunderkonstante wird für den Bereich $10^5 > p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{O}_2} > 31$ mit dem Wert $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ als konstant angegeben. Für $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{O}_2} < 31$ gilt annähernd:

$$k_p \approx 1,3 \cdot 10^{-12} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^{0,18} [\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}] \quad 2.22$$

Es bildete sich eine innere und eine äußere Fe₃O₄-Schicht aus. Deren Dicke von Korn zu Korn wechselte. Es wurde jedoch auch Oxidschichtwachstum nach einem Potenzgesetz beobachtet, wobei das abweichende Wachstumsverhalten auf Verunreinigungen im Modellgas zurückgeführt wurde. Die Oxidschicht bestand aus einer einheitlichen Magnetitschicht /58/.

Die Anwesenheit von Wasserdampf führt bei den meisten technischen Stählen zu erhöhten Oxidationsgeschwindigkeiten als in trockenen Sauerstoff oder an Luft. Dabei kann Wasserdampf sowohl den Grundwerkstoff oxidieren als auch rissbildend in der Oxidschicht wirken. Stähle mit Chromgehalten von 0-2 % zeigen einen geringen Widerstand gegen Korrosion in wasserdampfhaltigen Atmosphären /61/. Die Wachstumsraten betragen bei 500°C rund $10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. Der Einsatz höher legierter Stähle mit Chromgehalten von 2-9 % Chrom bewirkt erst oberhalb von 600°C eine signifikante Abnahme der Oxidschichtdicken. Im darunter liegenden Temperaturbereich ist ein ähnliches Verhalten wie bei niedriglegierten Werkstoffen feststellbar, wobei die Ausbildung überwiegend aus Hämatit bestehender, nicht schützender Oxidschichten stattfindet. Höhere Chromgehalte im Werkstoff (9-12 % Chrom) führen bei Temperaturen oberhalb 600°C zu weiter sinkenden Oxidschichtdicken. Charakteristische parabolische Korrosionsraten betragen $10^{-11} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. Der Korrosionsangriff erfolgt entlang der Korngrenzen, wobei die chromreichen Partikel oxidiert werden. Die Penetration nimmt mit steigendem Chromgehalt ab. Weisen die Legierungen Chromgehalte über 12,5 % auf, kommt es bei der Korrosion in wasserdampfhaltiger Atmosphäre zur Ausbildung schützender Oxidschichten. Diese bestehen entweder aus Cr₂O₃, (Cr, Fe)₂O₃ oder (Cr, Fe, Mn)₃O₄ mit darüber befindlicher Hämatitschicht. Legierungen mit Chromgehalten > 20 % bilden in Wasserdampf auch Cr₂O₃-Schichten aus. Die Wachstumsraten der Oxidschichten sind durch die Anwesenheit von Wasserdampf nur geringfügig vergrößert /60/, /61/, /62/.

Stähle mit einem Chromgehalt von 9-12 % können in wasserdampfhaltiger Atmosphäre und einem Temperaturbereich von 550-650°C ein anomales Oxidationsverhalten aufweisen. Dabei führen höhere Temperaturen zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit. Bei Temperaturen von 550°C erfolgt die Oxidation der chromreichen Carbide, so dass eine nicht schützende Oxidschicht ausgebildet wird. Mit steigender Temperatur wird die Chrommobilität erhöht. Chrom wird als FeCr₂O₄ oder als Cr₂O₃ in die Oxidschicht eingelagert und bewirkt eine Absenkung der Korrosionsraten /48/, /57/, /63/, /64/.

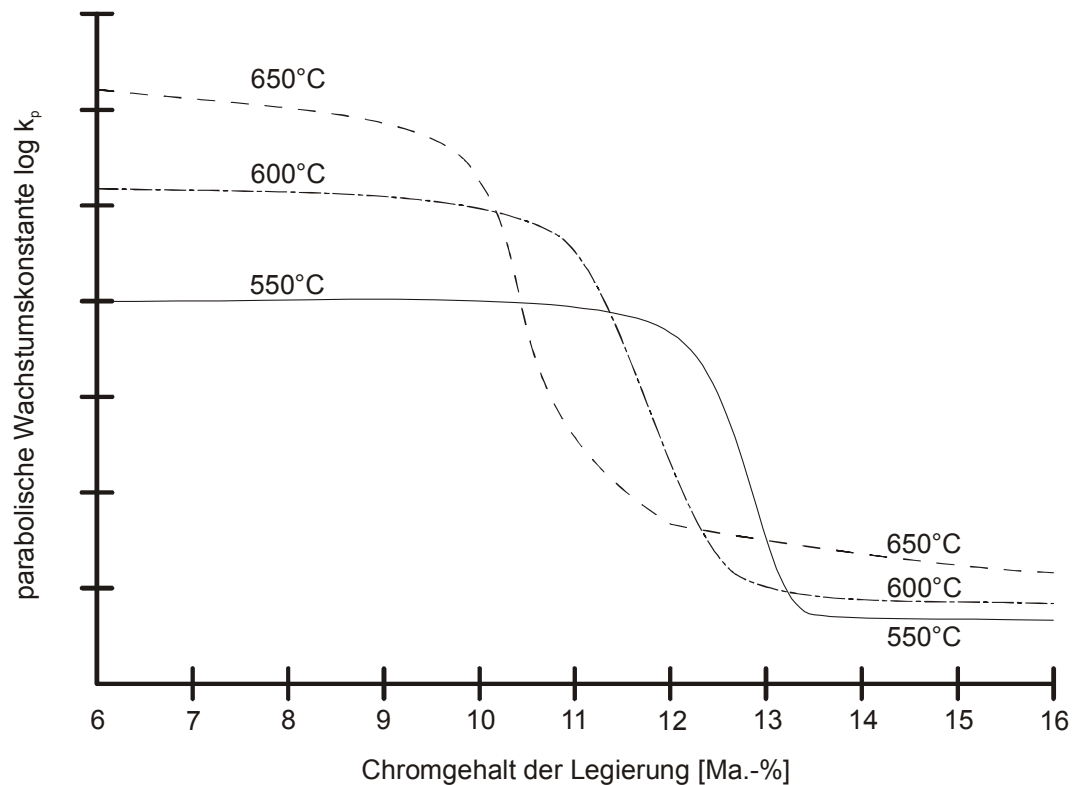


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung der parabolischen Wachstumskonstante als Funktion des Chromgehaltes im Temperaturbereich von 550-650°C /63/

Bei Korrosionszeiten > 1.000 Stunden bilden Werkstoffe mit einem Chromanteil $< 12\%$ Oxidschichten bestehend aus äußerem Magnetit und inneren zweiphasigen Spinellen $(\text{Cr, Fe, Mn})_3\text{O}_4$ und Magnetit. Die Bildung des äußeren Magnetits erfolgt über die Auswärtsdiffusion von Eisenkationen über Leerstellen. Die zweiphasige Spinellschicht setzt sich aus Magnetit sowie FeCr_2O_3 zusammen und ist in Form von Partikeln, Bändern oder Schichten aufgebaut. Da bänderförmiges $(\text{Cr, Fe, Mn})_3\text{O}_4$ als Agglomerationsstelle für Leerstellen dient, kann die Spinellschicht Poren aufweisen /64/. Die äußere Magnetitschicht kann ebenfalls Poren aufweisen, welche die Schicht durchziehen oder an der Grenze Magnetit / Fe-Cr-Spinell angeordnet sind. Als Ursache für die Porenbildung wird die Behinderung des Transports von Eisen und Sauerstoff in der Fe-Cr-Spinellschicht durch die dort vorhandenen Poren angesehen.

Einfluss von Kohlendioxid

Die Oxidation von reinem Eisen erfolgt in CO-CO_2 -Gemischen bei Temperaturen zwischen 350 und 550°C nach zwei Verfahren. Zum Einen kann ebenfalls nach dem parabolischen Zeitgesetz die Bildung einer aus Fe_3O_4 bestehende Oxidschicht erfolgen /58/, /65/. Die Oxidschicht weist bei 600°C eine parabolische Wachstumskonstante von $k_p \approx 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ auf /65/. Zum Anderen kann die Bildung nicht schützender kohlenstoffhaltiger Duplexschichten erfolgen. Diese wachsen anfänglich nach einem linearen Zeitgesetz oder nach einer Inkubationszeit stetig, verbunden mit dem Abplatzen der Oxidschicht /65/.

Bei Temperaturen oberhalb von 570°C wird auf reinem Eisen und niedriglegierten Stählen in CO_2 -haltigen Atmosphären eine Oxidschicht aus Wüstit aufgebaut. Dabei stellt Wüstit im Gegensatz zur Oxidation in Sauerstoff bereits ab Temperaturen von 700°C das einzige Reaktionsprodukt dar /48/, /58/. Die Bildung von Magnetit erfolgt nicht, selbst wenn der Sauerstoffpartialdruck im CO_2 wesentlich höher ist als zur Bildung von Fe_3O_4 notwendig /48/.

Der Oxidschichtaufbau auf Werkstoffen mit bis zu 20% Chromanteil ist vergleichbar mit dem bei der Korrosion in Sauerstoff und Wasserdampf. Die Oxidschicht setzt sich aus inneren Fe-Cr-Spinellen und äußerem Magnetit und Hämatit zusammen. Das Oxidschichtwachstum erfolgt ausschließlich durch die Auswärtsdiffusion von Eisenkationen. Bei Chromgehalten der Legierung $> 20\%$ erfolgt die Bildung einer dichten Cr_2O_3 -Schicht /66/.

Durch den in der CO/CO_2 -Gasatmosphäre zur Verfügung stehenden Kohlenstoff können technische Werkstoffe der Aufkohlung unterliegen. Die Grundlagen und Wirkmechanismen der Aufkohlung sind im Kapitel 2.2.5.3 Aufkohlung dargestellt.

2.2.5.2 Aufschwefelung

Die Aufschwefelung, auch Sulfidierung genannt, verfügt im Hinblick auf ihre Mechanismen über zahlreiche Analogien zur Oxidation. Jedoch kann sie bei oxidationsbeständigen Werkstoffen mit einer um mehrere Zehnerpotenzen höheren Geschwindigkeit ablaufen und schwere Korrosionsschäden hervorrufen /47/. Dies ist vor allem auf die besseren Transporteigenschaften innerhalb der Sulfidschichten, aufgrund der Stöchiometrieabweichungen und der damit verbundenen Defektkonzentrationen im Sulfid, und tiefe Schmelztemperaturen von Metall-Sulfid-Eutektika zurückzuführen /47/, /57/, /58/.

Die Schwefelung von reinem Eisen erfolgt in dampfförmigen Schwefel nach dem parabolischen Zeitgesetz. Dabei bildet sich auf dem Eisen eine Schichtung aus $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ / FeS_2 mit $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ als Hauptbestandteil aus. Im Inneren von $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ -Schichten kann ein in Richtung des Grundwerkstoffes gerichteter Transport von Schwefel über die Gasphase erfolgen. Bei der Oxidation ist ein analoger Mechanismus wegen des wesentlich niedrigeren Sauerstoffpartialdruckes und der deshalb kleineren Zersetzungsgeschwindigkeit von Wüstit nicht möglich /58/.

$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ hat eine erhebliche Existenzbreite und weist Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung aufgrund von Leerstellen im Eisenionenteilgitter auf, mit $0 \leq x \leq 0,17$. Die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung können noch größer sein als beim Wüstit und sind eine Funktion der Temperatur und des Schwefelpartialdruckes. Im Gleichgewicht mit Eisen ist x nahezu Null, während es im Gleichgewicht mit FeS_2 mit steigender Temperatur bis zu 0,17 ansteigt. Der Stofftransport im $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ erfolgt durch Wanderung von Eisenionen und Elektronen. FeS_2 kann in kubischer Form als Pyrit oder orthorhombischer Form als Markasit vorliegen. Dessen Wachstum ist ebenfalls durch die Auswärtsdiffusion von Eisenionen gesteuert /57/, /58/.

In der Abbildung 2.23 sind für verschiedene Metalle die parabolischen Wachstumskonstanten bei Oxidation und Sulfidierung miteinander verglichen worden. Dabei zeigen hochschmelzende Metalle (Molybdän, Niob) eine gute Resistenz gegenüber einem Schwefelangriff. Ihre parabolische Wachstumskonstante ist mit der von Chrom bei der Oxidation vergleichbar. Ursache ist die geringere Defektkonzentration der Sulfidschicht /57/, /67/.

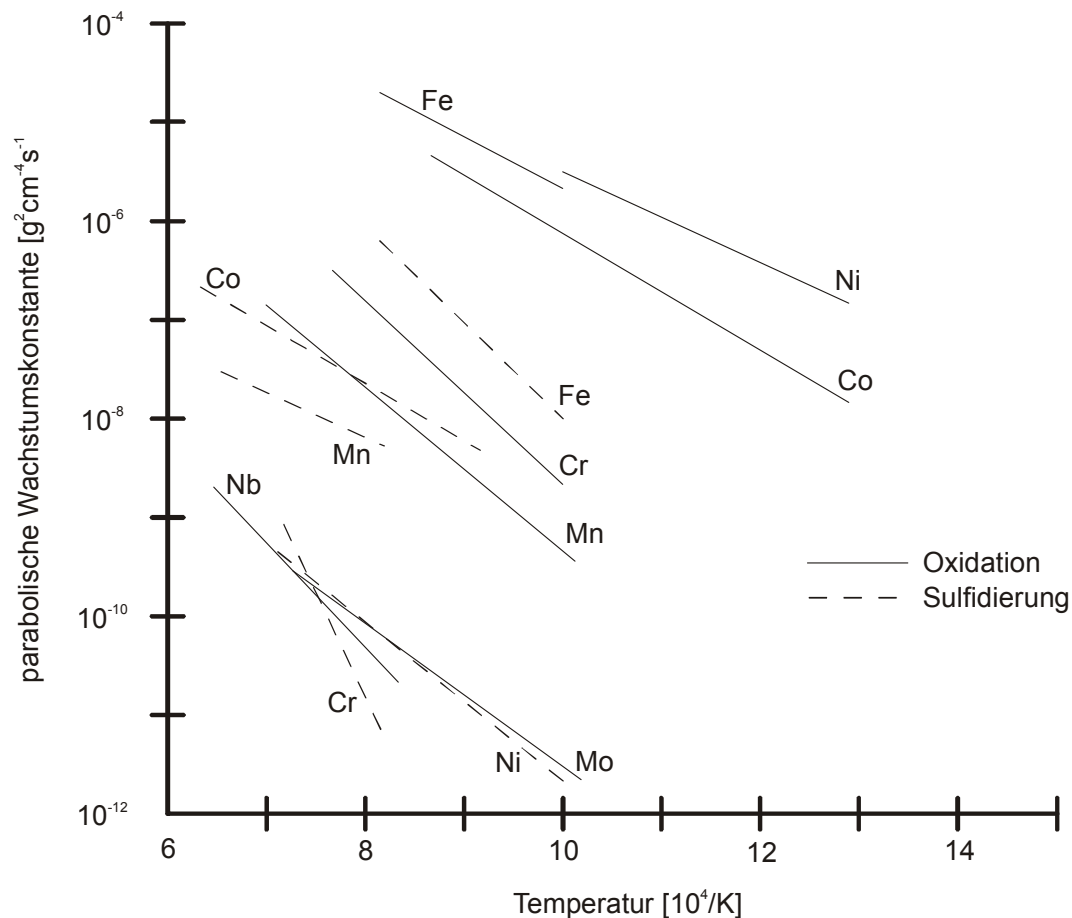


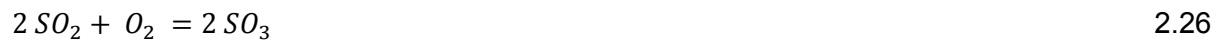
Abbildung 2.23: Vergleich der parabolischen Wachstumskonstanten verschiedener Metalle bei der Oxidation und der Sulfidierung

Infolge des Verbrennungsprozesses steht seitens der Rauchgasatmosphäre neben Sauerstoff auch Schwefel als Oxidant zur Verfügung. Die Beladung der Rauchgasatmosphäre mit Schwefel erfolgt aus dem Brennstoff. Typische Schwefelgehalte von Rohbraunkohlen liegen zwischen 0,3 und 2,5 Ma.-%. In Ausnahmefällen bis zu 6 Ma.-% /46/. Schwefel kann in Kohlen in drei verschiedenen Bindungsformen vorliegen. Im Einzelnen sind das /68/:

- Organischer Schwefel, welcher aus der Pflanze stammt und sehr eng an die organische Substanz gebunden ist; ist aufbereitungstechnisch nicht abtrennbar
- Pyritschwefel und andere Sulfide, stammen aus mineralischen Beimengungen (z.B. Pyrit, Markasit)
- Sulfate, besonders in verwitterten, jüngeren Steinkohlen und in Braunkohlen (CaSO_4 , Na_2SO_4)

Bei unterstöchiometrischer Verbrennung wird Schwefel zu Schwefelwasserstoff (Gleichung 2.23) oder Karbonsulfid (Gleichung 2.24) umgesetzt. Der Schwefelwasserstoff kann mit zunehmendem Sauerstoffgehalt entlang des Rauchgasweges zu Wasser sowie SO_2 oder SO_3 umgesetzt werden. Erfolgt die Verbrennung überstöchiometrisch, wird Schwefel entsprechend Gleichung 2.25 und 2.26 oxidiert und SO_2 oder SO_3 gebildet.





Sowohl bei über- als auch bei unterstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen kann es bei gleichzeitiger Präsenz von Sauerstoff und Schwefel zur Bildung von Oxiden und Sulfiden kommen, wodurch der Werkstoff hohen Korrosionsbeanspruchungen unterliegen kann /57/. Die Reaktionsgleichungen für ein Metall A im System Metall-Schwefel-Sauerstoff lauten:



Die Bildung des Oxids beziehungsweise des Sulfids ist von einem ausreichenden Sauerstoff- beziehungsweise Schwefelpartialdruck abhängig, welcher sich entsprechend Gleichung 2.29 und 2.30 berechnet:

$$p_{O_2} > \frac{a_{A_nO}^2}{a_A^{2n}} \exp\left(\frac{2\Delta G^0}{RT}\right) \quad 2.29$$

$$p_{S_2} > \frac{a_{A_mS}^2}{a_A^{2m}} \exp\left(\frac{2\Delta G^0}{RT}\right) \quad 2.30$$

a_A	Aktivität des Metalls A
a_{A_nO}	Aktivität des Oxids
a_{A_mS}	Aktivität des Sulfids

Für den Fall, dass das Oxid und das Sulfid nicht mischbar sind, sind deren Aktivitäten im System A-S-O gleich groß. Die Aktivität des Metalls ist an der Grenzfläche Metall / Oxidschicht ebenfalls einheitlich, fällt jedoch in Richtung der Grenzfläche Oxidschicht / Gas ab. Die Limitierung der Metallaktivität ist dabei vom vorherrschenden Reaktionsschritt abhängig. Die höchsten Metallaktivitäten liegen vor, wenn Grenzflächenreaktionen (c) der limitierende Faktor sind. Darüber hinaus kann die Höhe der Metallaktivität von der Diffusion in der Gasphase (b) oder der Diffusion in der Oxidschicht (a) abhängen. Im Fall (c) ist die Metallaktivität am geringsten und im Gleichgewicht mit der Gasatmosphäre /57/.

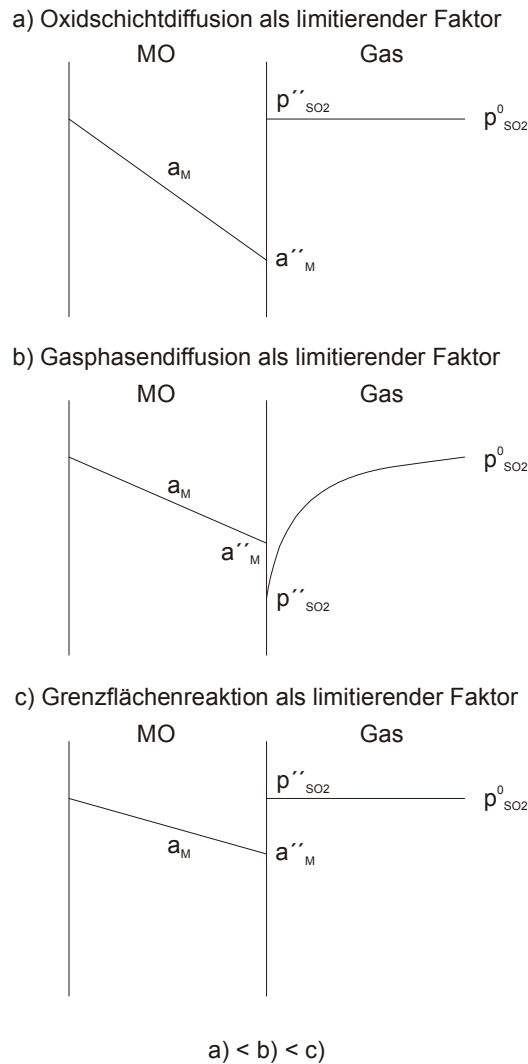


Abbildung 2.24: Abhängigkeit des Aktivitätsgradienten in der Oxidschicht und an der Grenzfläche Oxidschicht / Gas

Anhand des Stabilitätsdiagramms für das System Metall-Schwefel-Sauerstoff kann bei gegebener Atmosphäre und gegebenen Partialdrücken auf die sich bildende(n) Phase(n) geschlossen werden. In der Abbildung 2.25 ist das Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-O-S für die Reaktionsbedingungen $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar dargestellt. Bei Sauerstoffpartialdrücken $< 10^{-29}$ bar und bei Schwefelpartialdrücken $< 10^{-19}$ bar erfolgt keine Oxidation oder Aufschwefelung des Eisens. Mit zunehmendem O₂-Partialdruck erfolgt zuerst die Bildung von Fe₃O₄ und bei Überschreitung eines O₂-Partialdrucks von 10^{-19} bar die Bildung von Fe₂O₃. Im System Fe-O-S können die beiden Sulfide FeS und FeS₂ gebildet werden. Dabei ist zur Bildung von FeS ein Schwefelpartialdruck von $\approx 10^{-19}$ bar und zur FeS₂-Bildung von $\approx 10^{-14}$ bar erforderlich. In Abhängigkeit der einzelnen Partialdrücke von Sauerstoff und Schwefel kann die Bildung von FeSO₄ und Fe₂(SO₄)₃ erfolgen. Aus dem Phasendiagramm Fe-O-S ist ersichtlich, dass bei den gegebenen Reaktionsbedingungen die Sulfate immer mit Sulfiden oder Hämatit im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Es gibt keine Gleichgewichtslinie mit Magnetit.

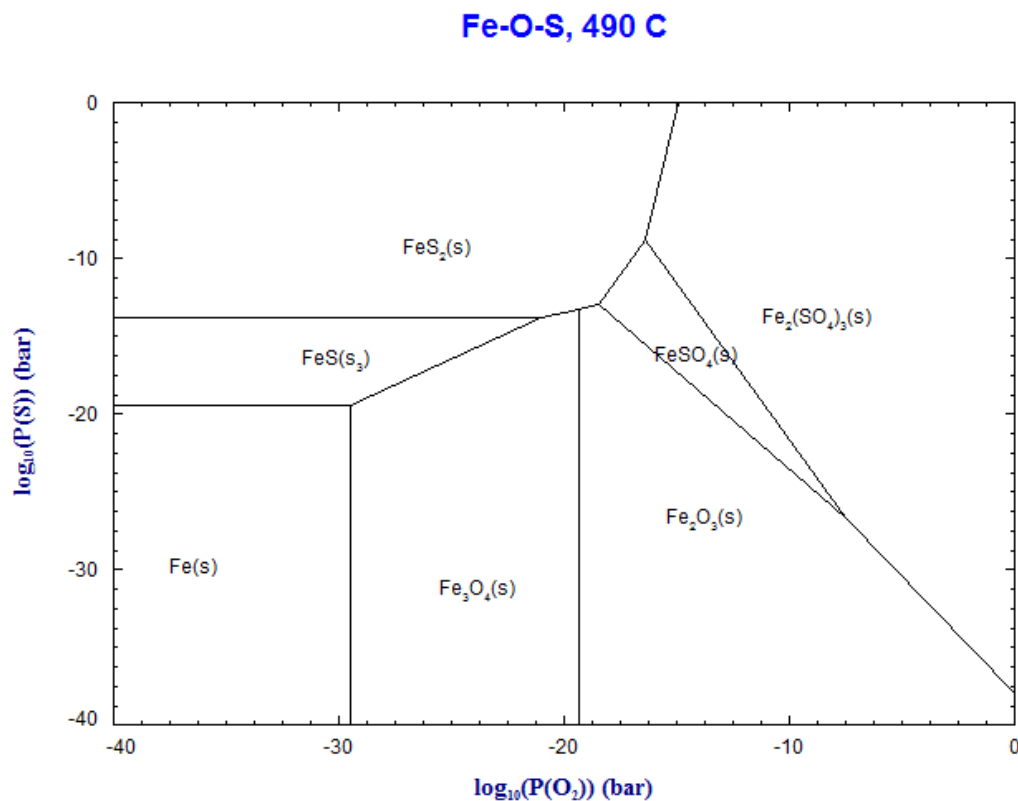
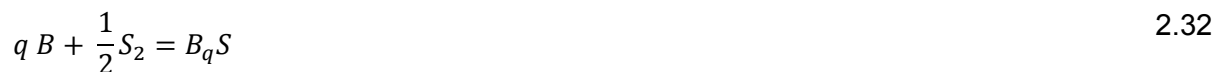
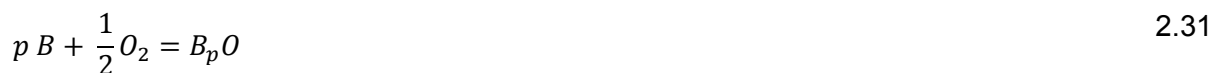


Abbildung 2.25: Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-O-S bei T = 490°C und p = 1 bar

Die Zugabe von Legierungselementen kann die Beständigkeit von Werkstoffen gegenüber einem Korrosionsangriff erhöhen. Wird dem Basismetall A ein Legierungselement B (z.B. Chrom, Aluminium) beigemischt, erfolgt auch dessen Oxidation und Sulfidierung nach:



Kann aufgrund der geringen Konzentration von B in der Legierung keine schützende Oxidschicht aus B_pO generiert werden, erfolgt zunächst die innere Oxidation von B. Anschließend reagiert das Metall A unter Bildung von A_nO oder $A_nO + A_mS$. Die Grenzschicht Metall / Oxidschicht steht dabei im Gleichgewicht mit $A + A_nO + A_mS$, so dass Schwefel durch die innere Oxidationszone in die Legierung eindiffundieren und mit dem Metall B reagieren kann. Es erfolgt die Ausbildung einer inneren Sulfidzone, bestehend aus B_qS . Da das Oxid des Metalls B thermodynamisch stabiler ist als das Sulfid, wird in der inneren Oxidationszone keine Sulfidierung erfolgen. Stattdessen wird der einwärts diffundierende Sauerstoff mit den inneren Sulfidpartikeln reagieren. Dabei wird B_pO gebildet und gleichzeitig Schwefel freigesetzt. Dieser kann wiederum in die Legierung eindiffundieren und Sulfide bilden. Dieser Wirkmechanismus ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Ist die Konzentration des Metalls B in der Legierung ausreichend hoch um eine schützende B_pO -Oxidschicht auszubilden, sind niedrige Reaktionsraten zu erwarten. Falls der Schwefel die Oxidschicht durchdringt, kann er bis an die Grenzfläche Metall / Oxidschicht vordringen. Das hier herrschende geringe Sauerstoffpotenzial bewirkt möglicherweise ein so geringes Schwefelpotenzial, dass keine Sulfidierung von Metall A oder B erfolgen wird /57/.

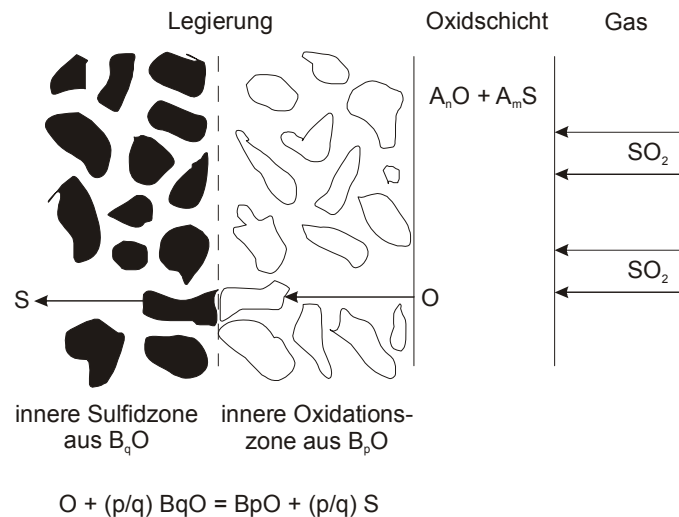


Abbildung 2.26: Korrosionsmechanismus einer Legierung in oxidierender, schwefelhaltiger Gasatmosphäre

Korrosionsuntersuchungen chromhaltiger ferritischer Stähle in SO_2 -haltiger Verbrennungsumgebung bei Temperaturen von $500^\circ C$ haben gezeigt, dass bei Chromgehalten $< 2,5 \text{ Ma. - \%}$ eine dreischichtige Oxidschicht ausgebildet wird. Diese besteht aus einer äußeren Hämatitschicht mit Schwefel, einer mittleren Magnetitschicht und einer inneren Oxidschicht aus Fe, Cr, S und O. Schwefel lag in der äußeren Oxidschicht in Form von Sulfat sowie in der inneren Oxidschicht als Sulfid vor. Die Präsenz von SO_2 führte zu einer marginalen Erhöhung der Korrosionsraten gegenüber der Auslagerung in feuchter Luft /69/. Höhere Massenanteile von Chrom ($< 9 \text{ Ma. - \%}$) führten zu einer dreischichtigen Oxidschicht mit einem anderen Aufbau der Einzelschichten. Die äußere Oxidschicht bestand nur aus Hämatit, die mittlere Oxidschicht aus $(Fe, Cr)_3O_4$ und die innere Oxidschicht aus Cr, S und O. Der erhöhte Chromanteil bewirkte eine Absenkung des Werkstoffabtrages /70/. Eine weitere Steigerung des Chromanteils $> 17 \text{ Ma. - \%}$ bis zu 40 Ma. - \% bewirkt die Ausbildung einer teils schützenden inneren Oxidschicht aus ternären Sulfiden oder Chromsulfid. Oberhalb 40 Ma. - \% Chromgehalt wird eine einzelne, schützende Cr_2S_3 -Schicht gebildet /57/.

2.2.5.3 Aufkohlung

Unter Aufkohlung wird die Anreicherung von Kohlenstoff in der Randzone eines Werkstoffs verstanden /47/, /54/, /71/. Anwendung findet dieser Prozess beim Einsatzhärten von Werkstoffen, wobei sich die Fähigkeit des Kohlenstoffs mit Eisen oder weiteren Legierungsbestandteilen Karbide oder Mischkarbide zu bilden, zu Nutze gemacht wird. Sie weisen aufgrund ihrer geänderten Kristallstruktur gegenüber Eisenmischkristallen eine schwere Löslichkeit sowie hohe Härten auf /54/. In chemischen, petrochemischen und kraftwerkstechnischen Prozessen kann es aufgrund der vorherrschenden Atmosphären zu ungewollter Aufkohlung kommen. Die wesentlichen Reaktionen zur Freisetzung von Kohlenstoff sind Zerfallsvorgänge von Kohlenwasserstoffen, die Boudouard-Reaktion sowie die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff /47/, /57/:



Die Triebkräfte für die Aufnahme des Kohlenstoffs in den Werkstoff sind die Kohlenstoffaktivität sowie die vorherrschende Temperatur. Die Kohlenstoffaktivität a_c ist für den Temperaturbereich von 600 bis 850°C und maximale Kohlenstoffgehalte von 0,03 Ma.-% wie folgt definiert /72/, /73/:

$$\log a_c = \log x_c + \frac{20000 - (7,23 - 366,6x_c) \cdot T}{4,575 \cdot T} \quad 2.36$$

a_c Kohlenstoffaktivität
 x_c Kohlenstoffgehalt [mol]
 T Temperatur [K]

In der Tabelle 2.4 sind nach Gleichung 2.36 die Kohlenstoffaktivitäten berechnet worden. Dabei ist ersichtlich, dass die Kohlenstoffaktivität bei gleichbleibendem Kohlenstoffanteil mit zunehmender Temperatur sinkt beziehungsweise bei gleichbleibender Temperatur mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration steigt.

Temperatur		Kohlenstoff [Ma.-%]								
		0,001	0,002	0,005	0,008	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03
[°C]	[K]	Kohlenstoff [mol]								
		4,6497E-05	9,2995E-05	0,00023249	0,00037198	0,00046497	0,00069746	0,00092995	0,00116243	0,00139492
600	873	0,125421	0,253003	0,648997	1,065467	1,354884	2,121401	2,952506	3,852390	4,825485
650	923	0,067159	0,135475	0,347519	0,570526	0,725500	1,135947	1,580980	2,062841	2,583905
700	973	0,038346	0,077353	0,198423	0,325754	0,414240	0,648594	0,902695	1,177824	1,475337
750	1023	0,023127	0,046653	0,119674	0,196470	0,249838	0,391182	0,544436	0,710373	0,889810
800	1073	0,014622	0,029495	0,075661	0,124213	0,157954	0,247315	0,344206	0,449115	0,562560
850	1123	0,009629	0,019425	0,049828	0,081803	0,104024	0,162875	0,226684	0,295775	0,370486

Tabelle 2.4: Berechnete Kohlenstoffaktivitäten für den Temperaturbereich 600°C ≤ T ≤ 850°C

Die in den Werkstoffen enthaltenen Legierungsbestandteile können die Kohlenstoffaktivität erhöhen (z.B. Silizium, Nickel, Bor, Stickstoff) oder herab setzen (z.B. Aluminium, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Titan, Vanadium) und dementsprechend die sich im Stahl einstellende Kohlenstoffkonzentration beeinflussen. Die Gruppe der Elemente, welche die Kohlenstoffaktivität herabsetzen, werden als Karbidbildner bezeichnet.

Ist die Kohlenstoffaktivität im Rauchgas größer als in der Werkstofflegierung diffundiert Kohlenstoff in den Werkstoff ein /74/. Bei Übersättigung des Werkstoffes mit Kohlenstoff kann es im Temperaturbereich von 400-600°C zum sogenannten metal dusting kommen. Dabei wird der metallische Grundwerkstoff in feine Metallkarbide und nachfolgend in reines Metall und Kohlenstoff umgewandelt. Das entstehende reine Metall beschleunigt die weitere Kohlenstoffaufnahme, so dass voluminöse Kohlenstoffablagerungen auf der Metalloberfläche gebildet werden /56/. Für den Fall, dass Kohlenstoff in die Legierung eindiffundieren kann, läuft die Übertragung des Kohlenstoffs in verschiedenen Teilschritten ab. Das zur Verfügung stehende Aufkohlungsmittel wird an die Werkstoffoberfläche transportiert und bildet eine Übergangsschicht aus. Unter der katalytischen Wirkung des Eisens zerfällt das Aufkohlungsmittel und setzt Kohlenstoffatome frei. Diese werden von der Werkstoffoberfläche adsorbiert. Die restlichen Zerfallsprodukte können weitere chemische Reaktionen hervorrufen und werden teilweise wieder abtransportiert. Die freigesetzten Kohlenstoffatome durchdringen die Werkstoffoberfläche (Absorption) und werden im Eisen gelöst. Im Weiteren diffundieren die Kohlenstoffatome, bevorzugt entlang der Korngrenzen, in das Werkstoffinnere. Dort erfolgt bei ausreichendem Kohlenstoffanteil die Bildung von Eisen- oder Eisenmischkarbiden. Dabei wird anfänglich das Karbid $M_{23}C_6$ (M=Fe, Cr, Ni) gebildet, welches mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu M_7C_3 umgewandelt wird. Dementsprechend können zwei Zonen mit unterschiedlicher, nach innen gerichteter Wachstumsgeschwindigkeit, unterschieden werden /74/, /75/. Die Karbidausscheidungen führen zu einer sinkenden Aktivität des freien Kohlenstoffs

sowie im Zusammenspiel mit der sich ändernden Matrixzusammensetzung des Werkstoffes zu unerwünschten Auswirkungen auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des betroffenen Werkstoffes. Unter der Randbedingung einer hohen Kohlenstoffaktivität, also dem Vorliegen hoher CO₂-Partialdrücke, kann es zur Bildung von Karbiddeckschichten kommen /20/, /75/. Dementsprechend entstehen im Werkstoff Kohlenstoffkonzentrationsprofile, wie sie in der Abbildung 2.27 für drei Zeitpunkte t₁, t₂ und t₃ dargestellt sind /54/.

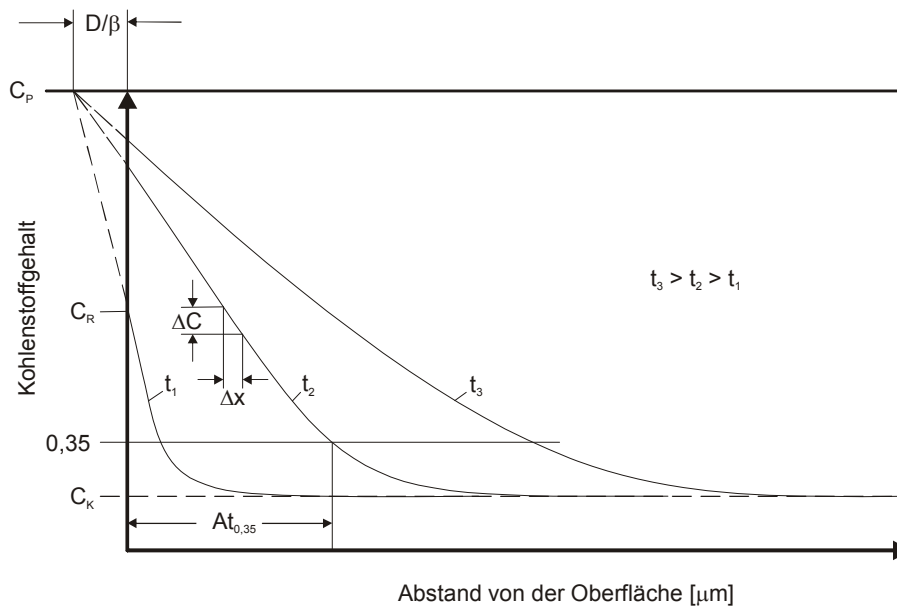


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung der Aufkohlungstiefe bei Werkstoffen

Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche nimmt die Kohlenstoffkonzentration im Werkstoff bis auf den Kernkohlenstoffgehalt C_K ab. In diesem Zusammenhang wird der Abstand von der Oberfläche bis zu dem Punkt, an dem die Kohlenstoffkonzentration noch 0,35 Ma.-% beträgt, als Aufkohlungstiefe A_{t_{0,35}} bezeichnet /76/. Die Kohlenstoffkonzentration C(t, x) an der Stelle x kann bei bekannter Zeit t und bekanntem Diffusionskoeffizienten D wie folgt berechnet werden /54/:

$$C(t, x) = C_K + (C_R - C_K) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x + \frac{D}{\beta}}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad 2.37$$

C(t, x)	Kohlenstoffgehalt im Abstand x zur Oberfläche nach der Aufkohlungszeit t [Ma.-%]
C _K	Kernkohlenstoffgehalt [Ma.-%]
C _R	Randkohlenstoffgehalt [Ma.-%]
x	Abstand zur Oberfläche [mm]
D	Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
β	Kohlenstoffübergangszahl
t	Aufkohlungszeit [h]

Die Ausbildung dichter Oxidschichten auf dem Werkstoff kann das Vordringen von Kohlenstoff bis an die Grenzfläche Oxidschicht / Grundwerkstoff und damit die Aufkohlung verlangsamen. Dies setzt einen entsprechend hohen Sauerstoffpartialdruck voraus, so dass die thermodynamische Stabilität des Oxids gegeben ist. In bestimmten Fällen kann durch eine gezielte Voroxidation des Werkstoffes eine verbesserte Aufkohlungsbeständigkeit erreicht

werden /47/. Untersuchungen von Martin und Weir an einer Fe-9% Ni-Legierung in fließendem CO₂ zeigen, dass in Abhängigkeit des Chromgehaltes der Legierung bei 11% Chrom ein Maximum der Aufkohlung vorliegt. Mit weiter steigendem Chromgehalt nimmt die Aufkohlung aufgrund der Bildung chromreicher Oxidschichten ab. Höhere Temperaturen führen dabei zu einer Erhöhung des Maximums /77/.

Durch die Zugabe von Silizium oder Aluminium als Legierungsbestandteil kann die Aufkohlungsbeständigkeit des Werkstoffes ebenfalls erhöht werden, da ein deutlich geringerer Sauerstoffpartialdruck als bei Chrom zur Bildung von schützenden Oxidschichten ausreichend ist. Des Weiteren kann die Kohlenstoffaufnahme des Werkstoffes durch das Aufbringen hoch silizium- oder aluminiumhaltiger Schichten sowie durch Anreicherung starker Karbidbildner (z.B. Titan) herabgesetzt werden /47/.

2.3 Einflussfaktoren auf die Korrosionsraten

Die Intensität der Korrosion ist von verschiedenen Einflussgrößen abhängig. Diese lassen sich wie folgt einteilen:

- brennstoffbedingte
- anlagenbedingte und
- betriebsbedingte Einflussfaktoren

Der grundsätzliche Brennstoffeinfluss auf die Korrosionsproblematik zeigt sich beim Vergleich von Feuerungsanlagen, die mit wenig belasteten, homogenen Brennstoffen (z.B. Gas oder Öl) beziehungsweise mit chlor- und schwefelbelasteten, homogenen und inhomogenen Brennstoffen (z.B. Kohle, Müll) befeuert werden. Die letztgenannten Anlagen sind in der Praxis häufig von Korrosionen infolge von Verschlackungen / Verschmutzungen im Dampferzeuger betroffen, während die anderen Feuerungsanlagen kaum nennenswerte Betriebsprobleme aufweisen. In Abhängigkeit des Brennstoffes sind in /40/ durchschnittliche und maximal festgestellte korrosionsbedingte Abtragsraten für verschiedene Brennstoffe angegeben worden.

Abtragsraten in [mm/a]	Müll	Steinkohle	Braunkohle
normale korrosionsbedingte Abtragsrate	< 0,22 bis 0,044	< 0,088	< 0,044
maximal festgestellte korrosionsbedingte Abtragsrate	4,38 bis 8,76	< 4,38	max. 2,19

Tabelle 2.5: Durchschnittliche und maximal festgestellte korrosionsbedingte Abtragsraten beim Einsatz verschiedener Brennstoffe

Die Abtragsraten, insbesondere beim Einsatz problematischer Brennstoffe wie Müll, sind teils so extrem, dass Rohrstandzeiten kleiner 5.000 Stunden beobachtet wurden /78/. Im Gegensatz dazu stehen Anlagen, die selbst mit einem ungünstigen Brennstoff fast ohne Korrosions- und Verschlackungsprobleme betrieben werden. Aber auch Dampferzeuger am gleichen Standort mit unterschiedlicher Feuerungs- und Kesseltechnik sowie Beschickung aus demselben Brennstoffbunker weisen ein ungleiches Korrosionsverhalten auf. Dementsprechend lässt sich ein Einfluss von Konstruktion und Verfahrenstechnik der Anlage sowie der Betriebsbedingungen auf die Korrosion ableiten. Die komplizierten Vorgänge in einem Dampferzeuger bedingen eine Vielzahl von anlagen- und betriebsbedingten Einflussgrößen. In der Abbildung 2.28 sind die wesentlichen unabhängigen Einflussfaktoren auf die Intensität der Korrosion anhand einer Staubfeuerung in Anlehnung an /45/, /79/ dargestellt. Die Para-

metervielfalt lässt unschwer erkennen, dass es sich um ein komplexes System handelt deren exakte Beschreibung sich entsprechend schwierig gestaltet.

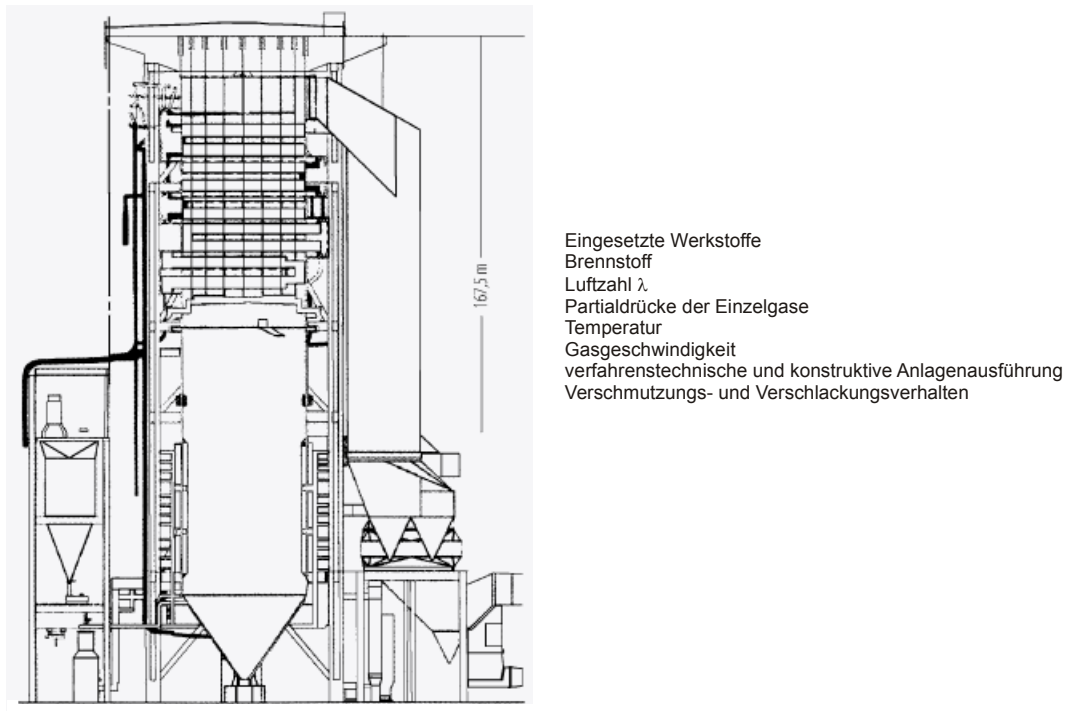


Abbildung 2.28: Übersicht der unabhängigen Einflussgrößen auf die Korrosionsraten

Um die Zusammenhänge zu verstehen und beurteilen zu können, kann zum Einen der praktische Vergleich mit vorliegenden Erfahrungen existierender Feuerungsanlagen und zum Anderen eine theoretische Beschreibung der Vorgänge beitragen. Die Beurteilung ausgeführter Anlagen ist nur anhand vorliegender Auslegungs- und Betriebsdaten möglich.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Beschreibung der Versuchsanlagen, Messtechnik, Brennstoffe und Werkstoffe

3.1.1 500 kW_{th}-Technikumanlage

Die Komponenten der Technikumanlage sind die adiabate 500 kW_{th} Zykloiddrehkammer mit Brennstoffeintragssystem und Verbrennungsluftgebläsen, der Heißgaszyklon mit Aschekühlschnecke und Kühlkreislauf, der Heißwassererzeuger (Abhitzeekühler) mit Luftkühler und Umlaufpumpe, das Entstaubungsfilter mit Saugzuggebläse sowie der Kamin. Während des Oxyfuel-Betriebes wird der Sauerstoff aus einer Tankanlage bereitgestellt. Der nicht rezirkulierte Teilstrom des Abgases wird in einem Rauchgaskondensator mit Kühlkreislauf entwässert. Die Abbildung 3.1 zeigt das Verfahrensschema der Technikumanlage.

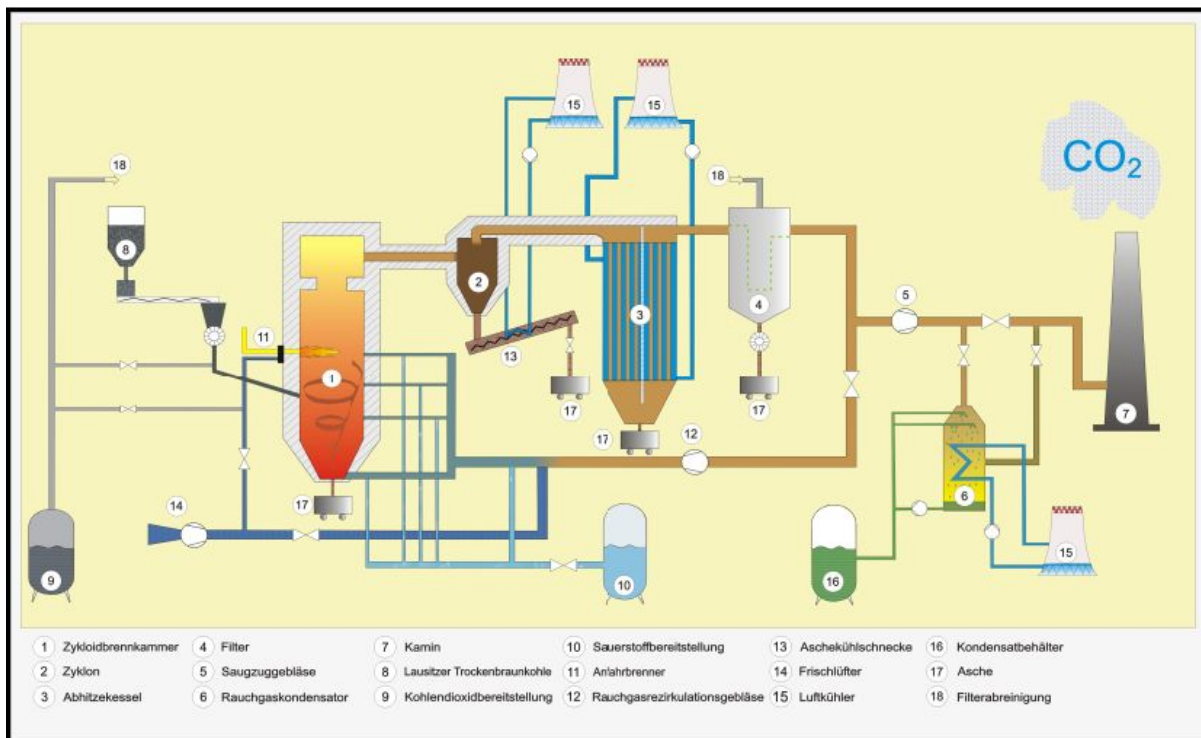


Abbildung 3.1: Verfahrensschema der 500 kW_{th}-Technikumanlage in Jänschwalde

Der Brennstoff (Lausitzer Trockenbraunkohle) wird der Brennkammer über ein Anlagensystem bestehend aus Doppeltrogförderschnecke, Doppelpaddelmischer, zwei Rohrförderschnecken, volumetrischen Dosierer, Zellenradschleuse und Fallrohr zugeführt. Das Brennstoffaufgabensystem ist für den Einsatz von alternativen Brennstoffen (z.B. pressfeuchter Klärschlamm oder Holzhackschnitzel) ausgelegt worden. Die Brennstoffe können im Doppelpaddelmischer mit der Trockenbraunkohle vermischt und anschließend der Brennkammer zugeführt werden. Die Zugabe der Entschwefelungsadditive erfolgt zur Doppeltrogförderschnecke, so dass die Additive mit dem Brennstoff gemeinsam in die Brennkammer gelangen. Das Oxidationsmittel (je nach Betriebsart Frischluft, Frischluft/Rauchgasgemisch oder mit Sauerstoff angereichertes Rauchgas) wird der Brennkammer

über ein Frischluft- oder Rezirkulationsgebläse zugeführt und teilt sich in Wirbelluft, Primärluft und Sekundärluft (drei Luftebenen) auf. Im Oxyfuel-Betrieb kann der Sauerstoff dem gesamten Oxidationsmittelstrom oder zur Prozessoptimierung separat in den einzelnen Luftebenen zugeführt werden.

Nach der Verbrennung des Brennstoffes mit dem Oxidationsmittel in der Brennkammer verlässt das heiße Rauchgas mit einer Temperatur von max. 950°C die Brennkammer und wird nach der Aschegrobabscheidung im Heißgaszyklon dem Heißwassererzeuger zugeführt. Im Heißwassererzeuger erfolgt eine Rauchgasabkühlung auf filterverträgliche Temperaturen von 130°C bis 250°C. Zur weiteren Rauchgasreinigung dient ein herkömmliches Gewebefilter, so dass anschließend das abgekühlte und entstaubte Rauchgas mittels Saugzug und Kamin an die Umgebung abgegeben wird. Die Rauchgasentnahme für das Rauchgasrezirkulationsgebläse befindet sich zwischen Gewebefilter und Saugzug. Zwischen Saugzug und Kamin ist im Bypass der Rauchgaskondensator angeordnet. Im Oxyfuel-Betrieb kann der Wasserdampf, der sich prozessbedingt im Rauchgas anreichert, kondensiert und abgeschieden werden. Der Rauchgaskondensator (bis zu 30 Ma.-%) besteht aus einer Quenchstufe und einem Rückkühlregister. Das abgekühlte Rauchgas verlässt über einen Tropfenabscheider den Kondensator.

Die bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle entstehende Asche fällt an verschiedenen Stellen im System an. Im unteren Bereich der Brennkammer befindet sich eine Grobentscheidung. Hier werden grobe Brennstoff- und / oder Inertpartikel, die auf den Brennkammerboden abgesunken sind, ausgeschleust. Im nachgeschalteten Heißgaszyklon wird ein Großteil der in der Brennkammer entstehenden Flugasche aus dem Rauchgasstrom abgeschieden. Die heiße Asche wird in der unterhalb des Zyklons angeschlossenen, wassergekühlten Aschekühlschnecke von 950°C auf 40°C abgekühlt und in einen Schüttgutcontainer ausgeschleust. Zur Vermeidung von Ascheablagerungen in den Rauchrohren des Heißwassererzeugers ist eine Schallbläseranlage integriert. Die im Heißwassererzeuger anfallende Asche wird in einer Aschetonne gesammelt. Nach dem Heißwassererzeuger werden die übrigen Aschepartikel weitestgehend im Entstaubungsfilter abgeschieden und über eine Zellenrad-schleuse einem Schüttgutcontainer zugeführt.

Der Heißwassererzeuger ist als zweizugiger Rauchrohrkessel ausgeführt. Das Rauchgas wird durch die Rauchrohre geleitet und gegen das im Mantelraum befindliche Kühlwasser abgekühlt. Dabei wird das Kühlwasser bei max. 6 bar auf max. 110°C aufgewärmt. Das heiße Kühlwasser wird anschließend in einem Luftkühler gegen die Umgebung auf ca. 80°C abgekühlt.

Zur Reduzierung von Falschlufteintrag und der damit verbundenen Aushaltung von Stickstoff im Rauchgas werden an verschiedenen Stellen der Versuchsanlage die Verbraucher von Kühl- oder Spülluft auf CO₂ aus einer Tankanlage umgestellt. Zu den Verbrauchern zählen hauptsächlich die Kühlung des Flüssiggasbrenners, die Jet-Puls-Abreinigung des Schlauchfilters, die Druckluftversorgung der Schallbläseranlage und die Spülung der Brennstoffaufgabe.

Die Versuchsanlage ist zur Bestimmung einer vollständigen Massen- und Energiebilanz mit einer Vielzahl von Messeinrichtungen ausgestattet. Dazu zählen Temperatur- und Druckmessstellen in der Brennkammer und den einzelnen Oxidationsmittel-, Rauchgas- und Kühlwasserleitungen sowie jeweils einer rauchgasseitigen Emissionsmessung vor dem Heißwassererzeuger und im Kamin. Alle Messwerte werden von einem Prozessleitsystem erfasst, gespeichert und können anschließend ausgewertet werden. Der gesamte Prozess wird über das rechnergestützte Prozessleitsystem gesteuert und überwacht.

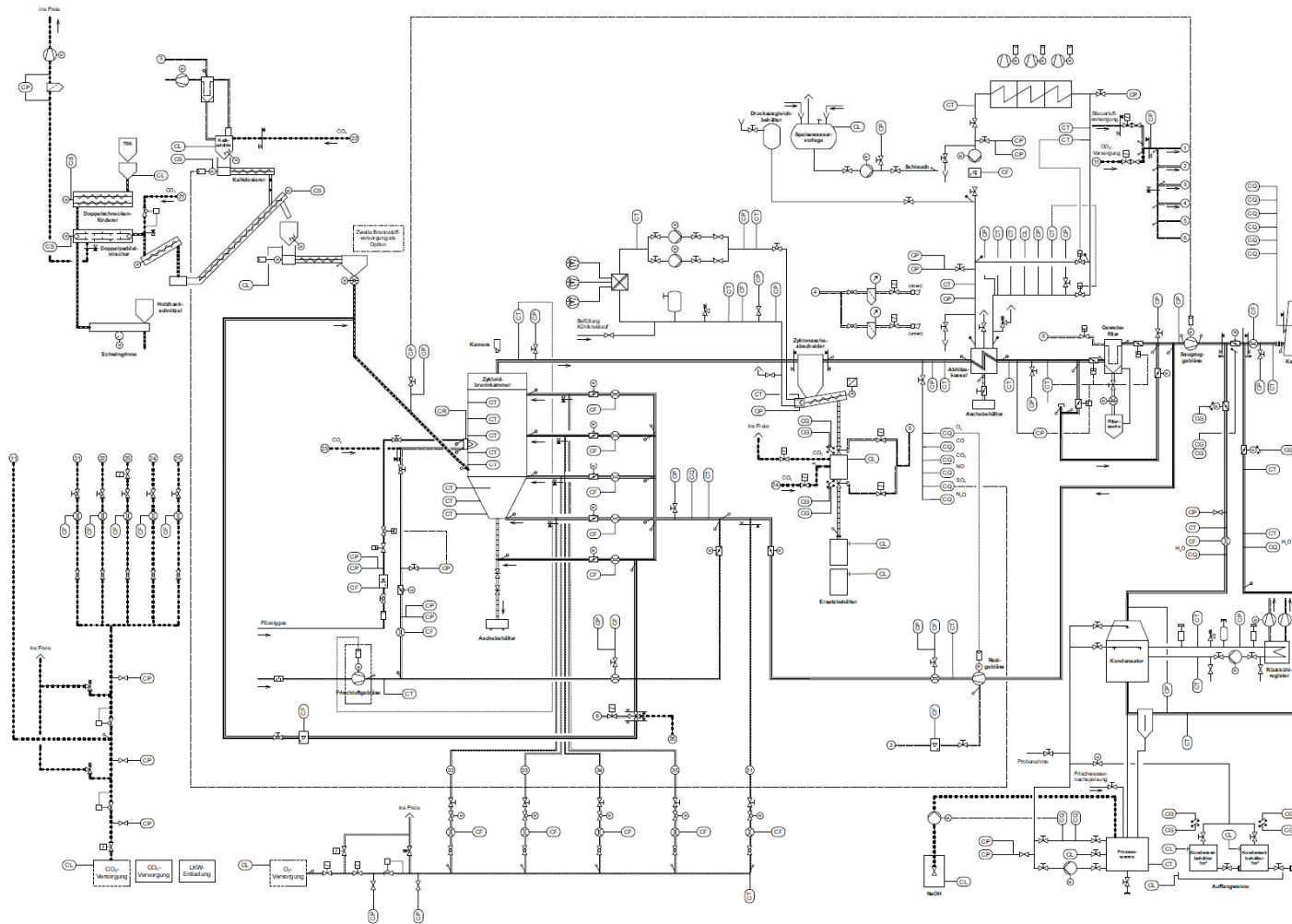


Abbildung 3.2: R&I-Fließschema der 500 kW_{th}-Tangentialfeuerung

Die Technikumanlage besitzt im Gegensatz zu konventionellen Kraftwerksanlagen einige signifikante Unterschiede, welche Einfluss auf das Korrosionsverhalten der zu untersuchenden Werkstoffe haben. Im Einzelnen sind nachfolgende Unterschiede zu nennen.

Bei der Brennkammer handelt es sich um einen adiabaten mit Feuerfestbeton ausgekleideten Verbrennungsraum, so dass keine Wärmeauskopplung erfolgt. Dies führt zu einer homogenen Wärmeflächenbelastung der Werkstoffproben. Darüber hinaus verfügt die Brennkammer über kein Brennersystem. Die Brennstoffzufuhr in die Brennkammer erfolgt über ein Fallrohr, wo aufgrund der vorherrschenden Temperaturen die Selbstentzündung und der Abbrand des Brennstoffes bei rund 1.000°C stattfinden. Das tangentielle Feuerungsprinzip mit Rückströmbereichen in Wandnähe sowie im Strömungskern der Brennkammer ist mit einer langen Verweilzeit der Brennstoffpartikel in der Brennkammer und geringen Strömungsgeschwindigkeiten verbunden. Dies führt zu geringen Erosions- und Abrasionserscheinungen im Vergleich zu großtechnischen Kraftwerksanlagen, kann jedoch erhöhte Ablagerung in Form von Verschmutzung / Verschlackung hervorrufen. Des Weiteren begünstigt das Feuerungsprinzip eine homogene Verteilung der Gasspezies in den einzelnen Ebenen der Brennkammer. In großen Braunkohlenstaubfeuerungen betragen die Verbrennungstemperaturen 1.200°C bis 1.400°C und die adiabate Flammentemperatur bis zu 2.000°C [46]. Die geringeren Verbrennungstemperaturen und der fehlende Einfluss einer Brennerflamme in der Technikumanlage bedingen eine homogene Temperaturbelastung der Werkstoffproben bei gleichzeitig geringerer Wärmestrahlung. Aufgrund dieser Tatsache konnten die betrachteten Werkstoffproben nach Auslagerung in der Technikumanlage unter Beibehaltung der Auslagerungsbedingungen im Labor-Korrosionsversuchsstand weiter ausgelagert werden.

Während der Untersuchungen an der Technikumanlage kamen neben der installierten Betriebsmesstechnik weitere Messinstrumente zum Einsatz. Zur Ermittlung von Rauchgas- und Temperaturprofilen wurden ein Gasanalyse-System und ein Absaugpyrometer eingesetzt. Beide Messinstrumente sind nachfolgend beschrieben.

Gasanalytik

Die Gasprofilmessung in der Brennkammer wird mittels eines Gasanalyse-Systems der Firma ABB realisiert. Dazu wird ein Teilstrom am Messpunkt mit Hilfe einer beheizten Sonde abgesaugt, gereinigt, getrocknet und analysiert. Die bei den Einzelgasen (z.B. SO₂, CO₂) vorliegenden Querempfindlichkeiten gegenüber dem Wasser werden durch die Berücksichtigung von Korrekturfaktoren im Gesamtanalyse-System korrigiert. Bei der Anschaffung des Messsystems wurde gegenüber dem Hersteller die zu erwartende Rauchgaszusammensetzung mitgeteilt, so dass Querempfindlichkeiten in der Auswertung durch eine Querempfindlichkeitskorrektur ausgeschlossen wurden. Die Korrekturwerte sind jedoch nicht bekannt. Die Messsysteme unterliegen einer regelmäßigen Wartung. In diesem Zusammenhang werden die Abweichungen der Querempfindlichkeiten (Linearitätsüberprüfung) festgestellt und gegebenenfalls korrigiert.

Aufgrund der hohen Rauchgasfeuchte im Oxyfuel-Betrieb wurden zwei Gaskühler in Reihe geschaltet. Durch die Integration einer Stopfbuchse ist der Sondeneinsatz über den gesamten Querschnitt der Brennkammer ohne Falschlufteinbruch und damit ohne Fehlmessungen möglich. Lediglich beim Wechsel in eine andere Messebene kam es zu einem kurzfristigen Falschlufteinbruch. Folgende Gasmesstechnik kam zum Einsatz:

- Sauerstoff-Analysenmodul Magnos 206 (Messbereich 0...25 Vol.-%)
- UV-Analysenmodul Limas 11 zur Messung von NO (Messbereich 0...3.000 mg/Nm³), NO₂ (Messbereich 0...750 mg/Nm³) und SO₂ (Messbereich 0...20.000 mg/Nm³)
- Infrarot-Analysenmodul Uras 26 für die Komponenten CO (Messbereich 0...3.000 mg/Nm³) und CO₂ (Messbereich 0...100 Vol.-%)

Die Überprüfung und Kalibrierung der eingesetzten Messsysteme wurde jeden Tag vor Messbeginn durchgeführt. Die Nullpunktkalibrierung der Messsysteme Limas 11 und Uras 26 erfolgte unter Einsatz messkomponentenfreier Umgebungsluft und die Endpunktkalibrierung

unter Einsatz gasgefüllter Kalibrierküvetten. Deren Funktionalität wird im Rahmen der regelmäßigen Wartungsarbeiten überprüft. Die Kalibrierung des Analysesystems Magnos 206 erfolgt durch Einpunktkalibrierung mit vorgetrockneter Umgebungsluft.

Magnos 206

Bei der Messung von Sauerstoff wird die paramagnetische Eigenschaft des Gases ausgenutzt. Sauerstoff ist eines der sehr wenigen Gase, die eine starke magnetische Suszeptibilität aufweisen. Die Bewegung der Elektronen innerhalb eines Moleküls erzeugt magnetische Momente. Dieses Prinzip basiert auf einer Messzelle in der eine aus zwei gefüllten Stickstoffkugeln bestehende Hantel innerhalb eines Magnetfeldes rotationssymmetrisch gelagert ist. Das zu messende Gas wird durch die Messzelle geführt. Enthält das Messgas Sauerstoff, so wird dieser aufgrund der oben beschriebenen paramagnetischen Eigenschaften in das Magnetfeld gezogen und verstärkt es. Der Stickstoff innerhalb der Glaskugeln ist entgegengesetzt magnetisch ausgerichtet und wird aus dem Feld heraus gedrängt. Das Maß der Drehung ist direkt proportional zur Sauerstoffkonzentration.

Limas 11

Das Messprinzip des Limas 11 nutzt die Eigenschaft von Molekülen, bei einer bestimmten Wellenlänge mit Strahlung in Wechselwirkung zu treten und Strahlung zu absorbieren. Die Selektion auf die Messkomponente erfolgt mit Hilfe der Gasfilterkorrelation bzw. Interferenzfilterkorrelation.

Uras 26

Das Infrarot-Analysenmodul Uras 26 arbeitet nach dem nichtdispersiven Infrarot-Absorptions-Verfahren (NDIR). Dieses Verfahren beruht auf der Resonanzabsorption bei charakteristischen Schwingungsrotationsbanden nichtelementarer Gase im mittleren Infrarotbereich zwischen $2\mu\text{m}$ und $12\mu\text{m}$. Die Gasmoleküle treten aufgrund ihres Dipolmomentes mit der Infrarotstrahlung in Wechselwirkung. Zur Selektion wird der Empfänger mit der jeweiligen Messkomponente gefüllt und damit auf diese sensibilisiert.

Absaugpyrometer

Um bei der Temperaturbestimmung in der Brennkammer den Anteil der Strahlungswärme auszuschließen, erfolgte die Temperaturprofilmessung mittels eines wassergekühlten Absaugpyrometers der Firma Paul Gothe. Mit Hilfe einer Schleusentechnik (Stopfbuchse) ist es möglich über den gesamten Querschnitt die Temperatur ohne Falschlufteinbruch zu messen. Das Thermoelement (NiCr-Ni Typ K) befindet sich im vorderen Bereich der Absaugsonde und wird durch zwei Keramikkörper vor der IR-Strahlung aus der Brennkammer abgeschirmt. Über den Keramikkörper und das Thermoelement wird heißes Rauchgas mit einer Geschwindigkeit von ca. 80m/s am Thermoelement gesaugt. Diese hohe Absaugrate begründet sich damit, dass die Absaugmenge keinen Einfluss auf die Temperaturmessung haben darf. Die Absaugung des Rauchgases erfolgt mit Hilfe von Pressluft über einen Ejektor, wobei der notwendige Volumenstrom über ein geeignetes Rotameter eingestellt wurde.

Die zu untersuchenden Werkstoffproben wurden durch wasser- und luftgekühlte Korrosionslanzen der Firma Vattenfall AB Schweden in der Brennkammer positioniert. Der schematische Aufbau einer solchen Korrosionslanze ist in der Abbildung 3.3 dargestellt.

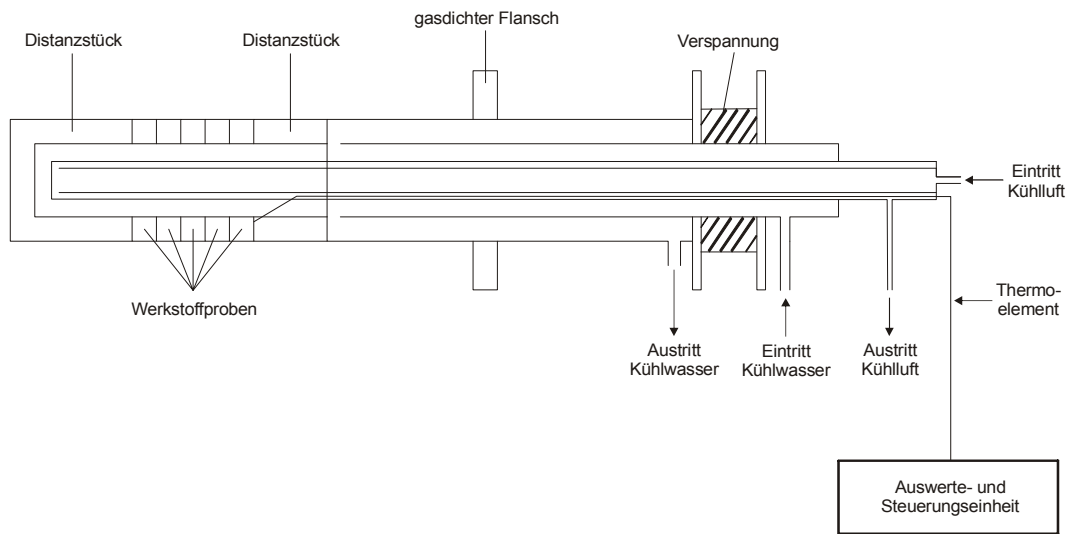


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Korrosionslanze mit Steuerungseinheit

Die ringförmigen Werkstoffproben werden am Lanzenkopf mit Hilfe von Keramikringen und Dichtungen zwischen den Distanzstücken positioniert. Über die Verspannung werden Werkstoffproben und Distanzstücke gasdicht aneinander gepresst. Zur Erfassung der Werkstoffoberflächentemperatur dient ein Thermoelement, welches mit der Auswerte- und Steuerungseinheit zur Regelung der Kühlluft- und Kühlwassermengen gekoppelt ist. Dabei wird durch das Kühlwasser eine Grundkühlung sichergestellt, während mit der Kühlluft die Feinjustierung der Materialoberflächentemperatur erfolgt.

3.1.2 Labor-Korrosionsversuchsstand

Der Laborversuchsstand setzt sich aus einer Gasmischstation, dem Rohröfen mit luftgekühlter Lanze sowie einer Auswerteeinheit zusammen und ist, wie in der Abbildung 3.4 dargestellt, aufgebaut.

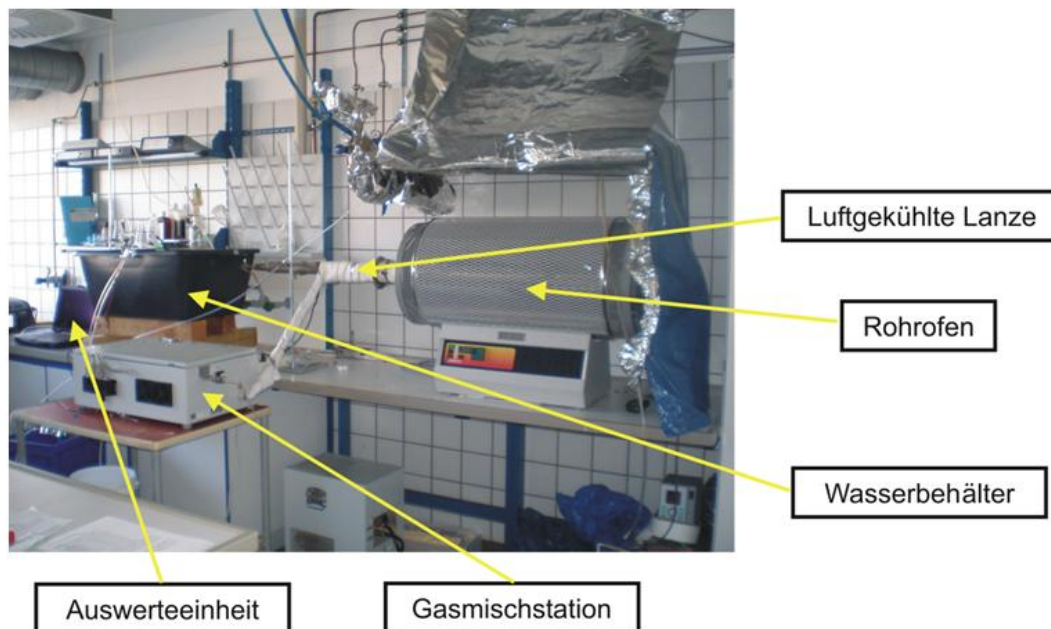


Abbildung 3.4: Prinzipieller Aufbau des Laborversuchsstandes

Der Rohröfen der Firma Carbolite, Typ: STF 15/450, ist als Horizontalofen ausgeführt und kann über eine beheizte Länge von 450 mm mit einer maximalen Temperatur von 1.500°C betrieben werden. Das Al_2O_3 -Arbeitsrohr besitzt einen Innendurchmesser von 75 mm. Die Beheizung des Arbeitsrohres erfolgt durch parallele auf der Außenseite angeordnete Siliziumkarbid-Heizelemente.

Die Gasmischstation ist ein PC-gesteuertes Gasmischsystem der Firma QCAL Messtechnik GmbH mit deren Hilfe verschiedene Einzelgase über Mass Flow Controller (MFC) gemischt werden können. Zusätzlich ermöglicht der integrierte Verdampfer die Zudosierung von Wasserdampf zum Gasgemisch über ein MFC.

Gasspezies	Dosierbereich MFC
Stickstoff N_2	0,2...19 l/min oder 0,6...64 cm^3/min
Sauerstoff O_2	4,6...481 cm^3/min
Kohlendioxid CO_2	0,1...10,7 l/min
Schwefeldioxid SO_2	0,75...37,4 cm^3/min
Schwefelwasserstoff H_2S	0,54...26,7 cm^3/min
Wasser H_2O	0,6...600 g/h

Tabelle 3.1: Zuführbare Gasspezies sowie Dosierbereiche der MFC

Die Gasversorgung der Mischstation wurde aus im Labor anliegenden Ringleitungen bzw. direkt aus angeschlossenen Gasflaschen sichergestellt. Dabei kamen folgende Gasqualitäten zum Einsatz:

Gasspezies	Reinheit [Vol.-%]
Stickstoff N ₂ 5.0	≥ 99,999 (inkl. Edelgase)
Sauerstoff O ₂ 5.0	≥ 99,999
Kohlendioxid CO ₂ 3.0	≥ 99,9
Schwefeldioxid SO ₂ 3.8	≥ 99,98
Schwefelwasserstoff H ₂ S 2.5	≥ 99,5

Tabelle 3.2: Eingesetzte Gasqualitäten

Es ist zu erkennen, dass über die Gasspezies CO₂ und H₂S weitere Gase eingebracht werden. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um N₂ sowie O₂. Diese Verunreinigungen stellen jedoch kein Problem dar, da die Fugazitäten nicht wesentlich verändert werden. Der zugeführte Schwefelwasserstoff ist im vorliegenden Gasgemisch nicht stabil. Er zerfällt in H₂O und SO₂ oder SO₃. Die Zugabe von H₂S erfolgte, um die Schwefelaktivität im gesamten Korrosionssystem zu erhöhen.

Die Bereitstellung des Wassers erfolgte aus aufbereitetem Trinkwasser, wobei eine zweistufige Aufbereitung vorgeschaltet wurde. Zunächst ist das Trinkwasser durch eine Mischbettpatrone vollentsalzt und anschließend über eine Reinstharz-Patrone weiter aufbereitet worden. Dementsprechend wurde eine Wasserqualität von 0,055µS/cm bei 25°C erreicht.



Abbildung 3.5: Aufbereitungsschritte des eingesetzten Wassers

Nach dem Austritt aus der Gasmischstation strömt das Gasgemisch über eine von außen beheizte Edelstahlleitung direkt in das Arbeitsrohr und steht für die Korrosionsreaktionen zur Verfügung. Im Inneren des Arbeitsrohres diente eine mit einer gasdurchlässigen Al₂O₃-Platte versehene Halbschale als Träger für ein Aschebett. So konnten die Werkstoffproben sowohl mit als auch ohne Ascheberührung ausgelagert werden. Die luftgekühlte Lanze, welche als Probenhalter diente, wurde gemeinsam mit dieser Hilfskonstruktion in das Arbeitsrohr eingeführt. Die Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 verdeutlichen den Innenaufbau. Zur Temperaturhaltung sind die Enden des Arbeitsrohres mit Isolierwolle ausgestopft und gasdicht verschlossen worden. Das über eine separate Zuführung eingebrachte Gasgemisch wurde unterhalb der Al₂O₃-Platte über der gesamten Länge des Aschebettes freigesetzt. Dadurch wurde neben einer direkten Gaszufuhr zu den Werkstoffproben auch eine indirekte Gaszufuhr durch das reaktive Aschebett ermöglicht. Im Weiteren sind die gasförmigen Abprodukte aus dem Arbeitsrohr geführt, kondensiert und über einen Abzug abgegeben worden.

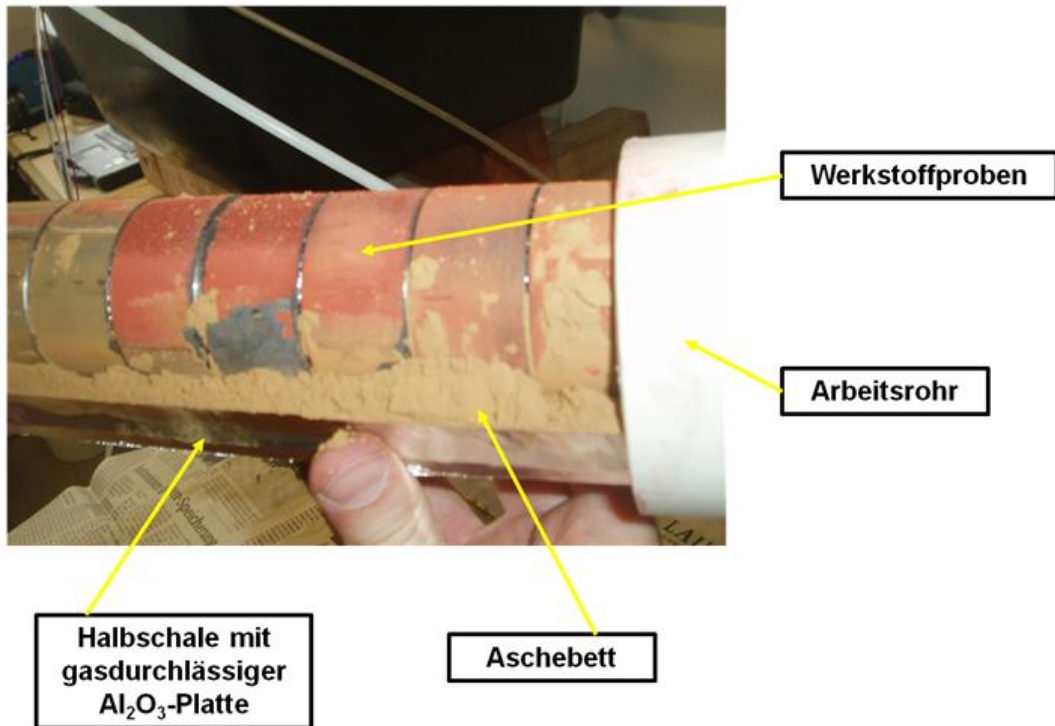


Abbildung 3.6: Positionierung der Werkstoffproben im Arbeitsrohr

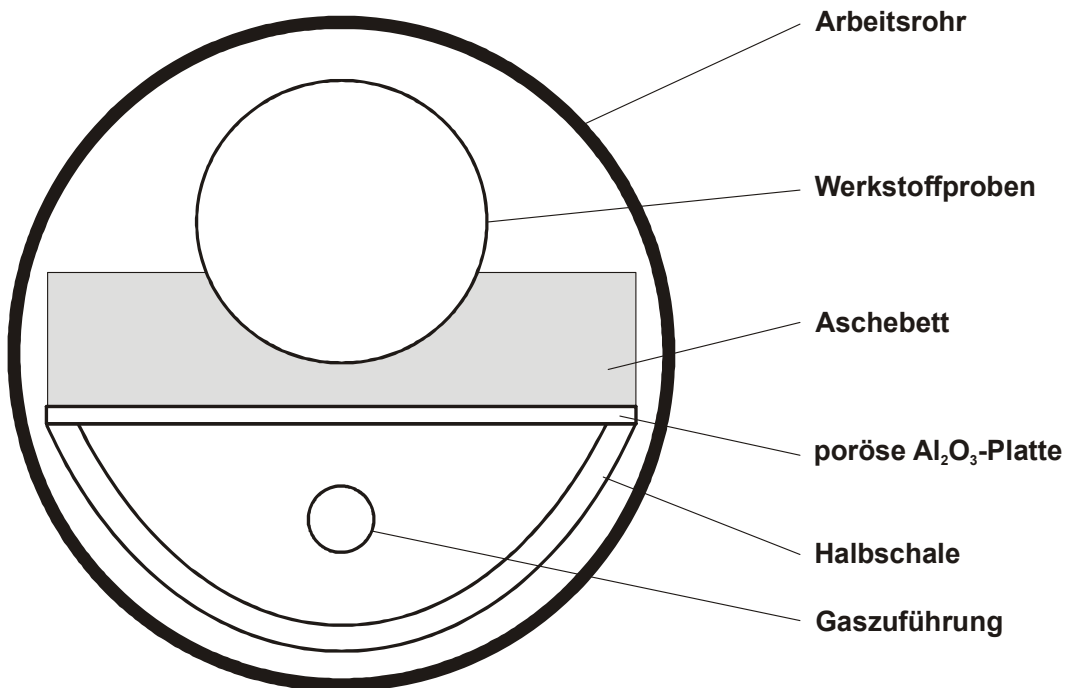


Abbildung 3.7: Schematischer Querschnitt durch das Arbeitsrohr

3.1.3 Lausitzer Trockenbraunkohle

Für die experimentellen Untersuchungen in der Technikumanlage wurde Lausitzer Trockenbraunkohle mit einer Körnung von 0 bis 6,3 mm eingesetzt. Diese ist mit Wirbelschichtkohle vergleichbar (Abbildung 3.8). Die Lausitzer Trockenbraunkohle stammt aus dem Veredelungsbereich Brikettierung der Brikettfabrik Schwarze Pumpe und wurde in luftdichten Schüttgutbehältern mit einem Fassungsvermögen von 2 m³ zur Technikumanlage geliefert. Während der Versuchszeiträume wurde aus jedem Behälter eine Brennstoffprobe entnommen und im kraftwerkschemischen Labor des Lehrstuhls Kraftwerkstechnik der BTU Cottbus analysiert. Des Weiteren erfolgte einmal täglich die Probenentnahme der im Zyklon abgetrennten Asche. In der Tabelle 3.3 sind die Mittelwerte der analysierten Brennstoff- und Ascheoxidproben denen von Wirbelschichtbraunkohle der Lausitzer Braunkohle AG gegenüber gestellt /80/, /81/. Dabei sind hinsichtlich der Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Werkstoffen die Anteile an Sauerstoff und Schwefel in der Lausitzer Trockenbraunkohle als korrosionsrelevant anzusehen.

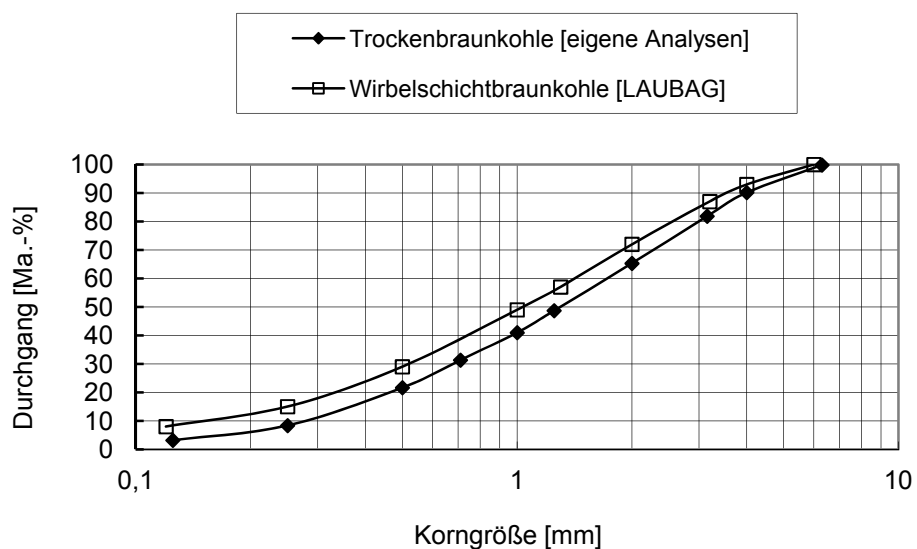


Abbildung 3.8: Korngrößenverteilung der eingesetzten Trockenbraunkohle

		Lausitzer Trockenbraunkohle	Wirbelschicht- braunkohle
Immediatanalyse			
Wassergehalt	[Ma.-%]	19,08	19,0
Aschegehalt	[Ma.-%]	5,16	5,5
Flüchtige Bestandteile	[Ma.-%]	45,71	41,0
Fixer Kohlenstoff	[Ma.-%]	30,05	34,5
Heizwert	[MJ/kg]	18,24	19,0
Elementaranalyse			
Kohlenstoff	[Ma.-%]	52,32	51,5
Wasserstoff	[Ma.-%]	7,13	3,5
Sauerstoff	[Ma.-%]	15,2	19,0
Stickstoff	[Ma.-%]	0,55	0,7
Schwefel	[Ma.-%]	0,56	0,8

		Lausitzer Trockenbraunkohle	Wirbelschicht- braunkohle
Asche-Oxidanalyse			
SiO ₂	[Ma.-%]	10,86	12,0
Fe ₂ O ₃	[Ma.-%]	21,44	26,0
Al ₂ O ₃	[Ma.-%]	4,49	4,5
SO ₃	[Ma.-%]	23,6	22,0
CaO	[Ma.-%]	25,46	29,0
MgO	[Ma.-%]	8,19	5,0
Restbestandteile	[Ma.-%]	5,96	1,5

Tabelle 3.3: Brennstoffanalyse der eingesetzten Lausitzer Trockenbraunkohle

3.1.4 Eingesetzte Werkstoffe

Für die Untersuchungen wurden die Verdampferwerkstoffe 16Mo3, 13CrMo4-5, 7CrMoVTiB10-10 sowie die Überhitzerwerkstoffe 10CrMo9-10 und X12CrCo-WVNb12-2-2 (im Folgenden als VM12SHC bezeichnet) ausgewählt. Aus diesen Rohrstücken wurden sowohl die Nullproben als auch die Testproben mit den Abmessungen 51 x 4 mm (Außendurchmesser x Wandstärke) bei einer Länge von 30 mm gefertigt. In der Tabelle 3.4 sind die gemittelten Werte sowie Schwankungsbreiten der Rohrwandstärken der einzelnen Werkstoffproben dargestellt und in der Abbildung 3.9 visualisiert. Anhand der Schwankungsbreite ist ersichtlich, dass die Ausgangswandstärken teilweise deutliche Abweichungen gegenüber den mittleren Wandstärkenangaben der Hersteller aufweisen. Vor allem die Werkstoffe 16Mo3 und 10CrMo9-10 weisen eine hohe Schwankungsbreite auf. Die Rohre sind in der Regel nicht radialsymmetrisch.

	Mittlere Rohrwand- stärke [mm]	Schwankungsbreite der Rohrwandstärke [mm]
16Mo3	3,894	± 0,176
13CrMo4-5	3,681	± 0,040
10CrMo9-10	4,047	± 0,230
7CrMoVTiB10-10	3,786	± 0,038
VM12SHC	3,947	± 0,080

Tabelle 3.4: Mittelwerte und Schwankungsbreite der Rohrwandstärke vor Versuchsbeginn

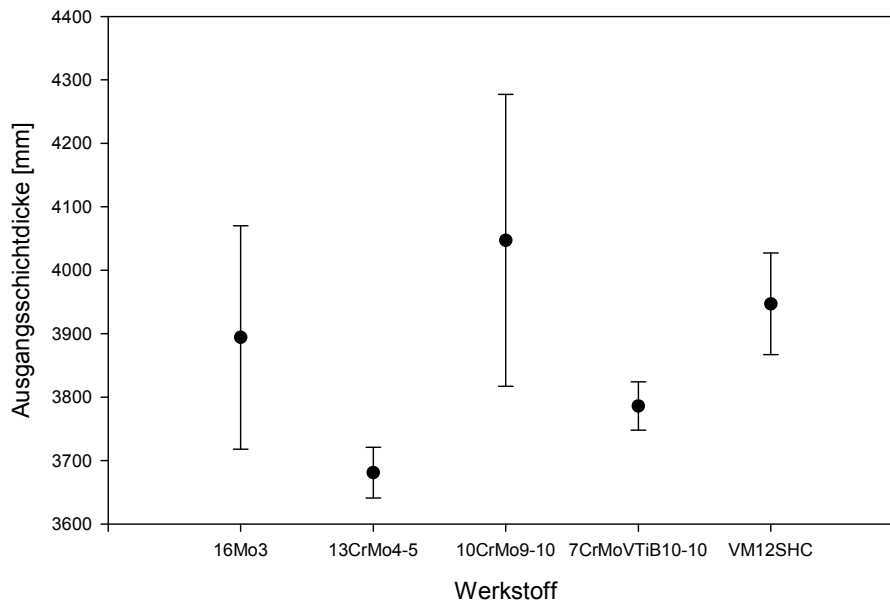


Abbildung 3.9: Mittelwerte und Schwankungsbreite der Rohrwandstärke vor Versuchsbeginn

In der Tabelle 3.5 sind die verwendeten Materialien und deren chemische Zusammensetzung dargestellt. Die Analyse wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlspektroskopie (Mikrosonde Typ JEOL-Mikrosonde JXA-8900 RL) durchgeführt. Die Messgenauigkeit der Mikrosonde beträgt 0,1 – 0,2 Ma.-%. Die Analyse der Zusammensetzung wurde an 12 verschiedenen Messpunkten je Materialprobe realisiert. Anschließend wurden die Mittelwerte gebildet. Die Probenanalyse der Ausgangswerkstoffe erfolgte an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abteilung V.1 Struktur und Gefüge von Werkstoffen.



Abbildung 3.10: Ansicht der Nullproben sowie der eingesetzten Werkstoffproben

Stahl	C	Ni	Mn	O	Mo	Fe	Cr	Cu	Si	W	Co
16Mo3	0,31	0,04	0,73	0,04	0,27	98,43	0,09	--	0,14	--	--
13CrMo4-5	0,16	0,02	0,57	0,01	0,46	96,50	0,88	0,08	0,21		--
10CrMo9-10	0,25	0,07	0,42	0,01	0,85	96,08	1,98	0,13	0,22	--	--
7CrMoVTiB10-10	0,17	0,11	0,71	0,002	0,97	95,46	2,35	--	0,23	--	--
VM12SHC	0,23	0,28	0,36	--	0,25	83,01	12,01	--	0,3	1,43	1,47

Tabelle 3.5: Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Werkstoffe [Ma.-%]

Zur weiteren Charakterisierung der Werkstoffe sind im Schaeffler-Diagramm die der Zusammensetzung entsprechenden Chrom- und Nickeläquivalente aufgetragen, anhand derer sich die für die Legierungen typischen Gefüge ableiten lassen (siehe Abbildung 3.11). Die Äquivalente können aus der chemischen Zusammensetzung wie folgt berechnet werden:

$$Cr_{\text{äqui}} = Cr + 2 * Si + 1,5 * Mo + 5 * V + 5,5 * Al + 1,5 * Ti + 0,7 * W \quad 3.1$$

$$Ni_{\text{äqui}} = Ni + Co + 0,5 * Mn + 0,3 * Cu + 25 * N + 30 * C \quad 3.2$$

Stahl	Chromäquivalent	Nickeläquivalent
16Mo3	0,76	9,82
13CrMo4-5	1,99	5,37
10CrMo9-10	3,69	7,82
7CrMoVTiB10-10	4,26	5,65
VM12SHC	13,98	8,95

Tabelle 3.6: Berechnete Chrom- und Nickeläquivalent der eingesetzten Werkstoffe

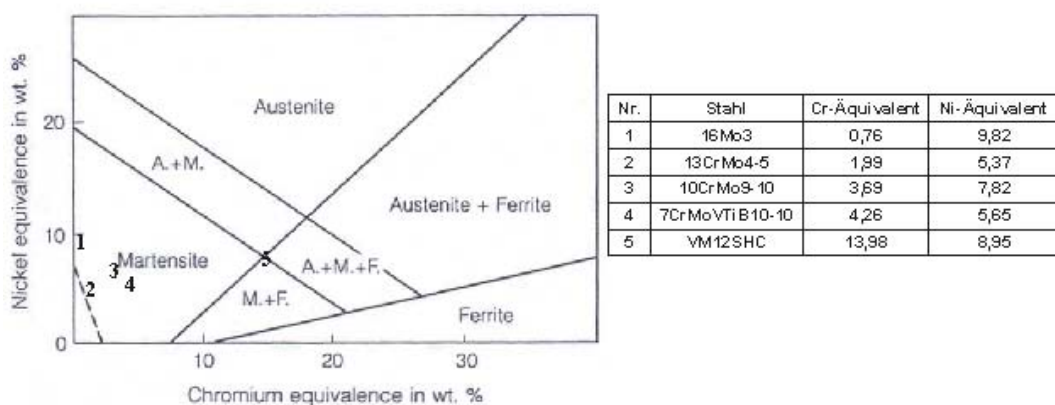


Abbildung 3.11: Einordnung der Werkstoffproben im Schaeffler-Diagramm

Die Einordnung der Stahlsorten 16Mo3, 13CrMo4-5, 10CrMo9-10 und 7CrMoVTiB10-10 in das Schäffler-Diagramm zeigt ein martensitisches Gefüge. Hingegen weist der Werkstoff VM12SHC ein martensitisch-ferritisches Gefüge auf.

3.2 Versuchsdurchführung

3.2.1 Auslagerungsbedingungen in der Technikumanlage

Die realisierten Auslagerungsbedingungen in der Technikumanlage stellen sich wie folgt dar:

1. Luft-Verbrennungsbedingungen mit Rauchgasrezirkulation:
O₂ nach Brennkammer: 2 - 3 Vol-%
Rezirkulationsverhältnis $F_{\text{Rezi}}/(F_{\text{Rezi}} + F_{\text{L}})$: ca. 50%
T_{Brennkammer}: 850 - 900 °C
2. Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen:
O₂ nach Brennkammer: 4 - 6 Vol-%
Rezirkulationsverhältnis $F_{\text{Rezi}}/(F_{\text{Rezi}} + O_2)$: ca. 90%
T_{Brennkammer}: 850 - 900 °C

Die Werkstoffproben wurden mittig in der Brennkammer positioniert, wobei in der Messebene 1 und 3 jeweils die gleichen Werkstoffproben den unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen über einen Zeitraum von jeweils 110 Stunden ausgesetzt waren. Zur Positionierung der Werkstoffproben in der Brennkammer und zur Einhaltung einer konstanten Materialoberflächentemperatur (490°C) wurden zwei wasser- und luftgekühlte Korrosionslanzen der Firma Vattenfall AB Schweden eingesetzt (siehe Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13).



Abbildung 3.12: Eingesetzte wasser- und luftgekühlte Korrosionslanzen



Abbildung 3.13: Steuereinheit zur Regelung der Materialoberflächentemperaturen

3.2.2 Auslagerungsbedingungen im Laborversuchsstand

Nachdem die vorkorrodierten Werkstoffproben im Rohrofen positioniert wurden, ist dieser auf eine Temperatur von rund 490°C aufgeheizt und die Temperatur über den gesamten Versuchszeitraum konstant gehalten worden. Der Versuchszeitraum beläuft sich unter konventionellen sowie unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen auf jeweils 1.000 Stunden. Dementsprechend erfolgte die Beaufschlagung mit unterschiedlichen Gasgemischen, deren Gaszusammensetzung annähernd der Rauchgaszusammensetzung der Technikumanlage entspricht. In der Tabelle 3.7 sind die IST-Werte der zugeführten Gasspezies dargestellt. Die IST-Werte sind anhand der Durchflussmenge durch den jeweiligen MFC rechnerisch ermittelt worden. Über die Auswerteeinheit wurden den MFC's die SOLL-Werte der jeweiligen Gasspezies vorgegeben. Durch den Abgleich von SOLL- und generierten IST -Werten wurde die Dosiermenge der einzelnen Gasspezies konstant gehalten.

Die Bildung von Schwefelwasserstoff erfolgt nur bei unterstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen. Andernfalls zerfällt der Schwefelwasserstoff in Wasser und Schwefeldioxid oder Schwefeltrioxid. Die Zugabe von Schwefelwasserstoff erfolgte, um die Schwefelaktivität im gesamten Korrosionssystem zu erhöhen.

Die geringen Konzentrationen an SO₂ und H₂S, während der Auslagerung unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen, sind auf Probleme bei der Zudosierung zurückzuführen. Hier kam es infolge von Schwefelablagerungen zur Einschränkung der Arbeitsfähigkeit der MFC's und der Einmischdüsen zur Gasmischstrecke.

	Konventionelle Verbrennungsbedingungen	Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen
Stickstoff N ₂	71,09 Vol.-%	0,26 Vol.-%
Sauerstoff O ₂	2,18 Vol.-%	2,10 Vol.-%
Kohlendioxid CO ₂	13,67 Vol.-%	49,93 Vol.-%
Schwefeldioxid SO ₂	0,05 Vol.-%	0,02 Vol.-%
Schwefelwasserstoff H ₂ S	0,01 Vol.-%	0,01 Vol.-%
Wasser H ₂ O	13,00 Vol.-%	47,68 Vol.-%
Summe	100 Vol.-%	100 Vol.-%

Tabelle 3.7: Zusammensetzung des zugeführten Gasgemisches

Die Auslagerung der Werkstoffproben erfolgte so, dass circa ein Drittel des Umfanges der Werkstoffproben in einem Aschebett lagerte während der Restumfang direkt durch das Gasgemisch umströmt wurde. Bei der eingesetzten Asche handelt es sich um Zyklonasche aus der Technikumanlage Jänschwalde, welche während der vorangegangenen 110-stündigen Auslagerungsversuche entnommen worden ist. Im Weiteren wird der Probenbereich, welcher während der Auslagerung im Aschebett positioniert wurde, als Südseite bezeichnet. Hingegen war der Probenbereich mit der Bezeichnung „Nordseite“ nur der Gasatmosphäre und anhaftender Restasche ausgesetzt.

3.3 Voruntersuchungen zur Bestimmung der Auslagerungspositionen

3.3.1 Bestimmung der Auslagerungsposition der Werkstoffproben in der Technikumanlage

Die installierte Betriebsmesstechnik an der Technikumanlage Jänschwalde lässt keine detaillierten Aussagen bezüglich der Gaskonzentrationen und Temperaturen in horizontaler und vertikaler Richtung der Brennkammer zu. Die vorhandenen Gasanalysen ermitteln die Rauchgaskonzentration lediglich nach der Brennkammer sowie vor dem Kamin. Mit Hilfe der installierten Thermoelemente können Rauchgastemperaturprofile über die Brennkammerhöhe ermittelt werden, jedoch ist eine Messung über die Brennkammerbreite nicht möglich. Ohne detaillierte Kenntnisse der Verbrennungsbedingungen in der Brennkammer ist die Festlegung des Auslagerungsortes für die Werkstoffproben nicht möglich. Weiterhin sind die Ermittlung des Gaskonzentrations- und Temperaturprofils zur Ermittlung und Beschreibung der ablaufenden Korrosionsprozesse unabdingbar.

Deshalb wurden die Gaskonzentrations- und Temperaturprofile in drei Messebenen ermittelt. Es handelt sich um die Messstutzen 1 bis 3, welche im unteren Teil der Brennkammer, jedoch oberhalb des Konus, angeordnet sind. Die Messöffnungen wurden gewählt, da sie im Bereich der Brennstoffzugabe sowie der Sekundärluftöffnungen eins und zwei liegen, es sich also um die Hauptabbrandzone der Brennkammer handelt. Die Gaskonzentrations- und Temperaturprofilmessungen wurden unter Luft- und Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen durchgeführt. In jeder Messebene wurde alle 100 mm ein Messpunkt, beginnend 50 mm von der Brennkammerwand, berücksichtigt (siehe Abbildung 3.14).

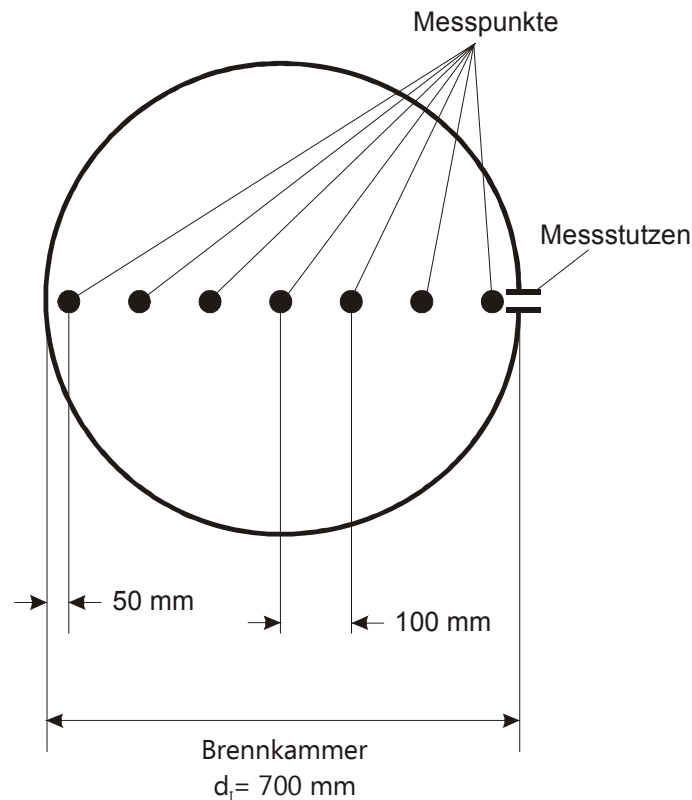


Abbildung 3.14: Lage der Messpunkte in jeder Messebene

In der Tabelle 3.8 und der Tabelle 3.9 sind die Ergebnisse der Rauchgasprofilmessung der einzelnen Ebenen für beide Betriebsbedingungen und eine Einschubtiefe von 150 bis 550 mm zusammenfassend dargestellt. Unter konventionellen Verbrennungsbedingungen sind mit fortschreitendem Ausbrand sinkende O_2 - und CO -Werte sowie ansteigende CO_2 -, SO_2 - und NO -Werte erkennbar, während unter Oxyfuel-Bedingungen mit zunehmender Brennkammerhöhe die O_2 -, NO - und SO_2 -Werte ansteigen und die Werte für CO fallen. Die CO_2 -Konzentration ist relativ gleichbleibend, was auf eine höhere Abbrandgeschwindigkeit unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen hinweist. Untersuchungen im Labormaßstab haben gezeigt, dass erhöhte Abbrandgeschwindigkeiten von Kohlepartikeln in einer O_2/CO_2 -Atmosphäre auftraten /82/. Dies ist auf die zusätzliche Oxidation des Brennstoffes aufgrund des erhöhten CO_2 -Partialdruckes zurückzuführen. CO_2 agiert als weiterer Oxidant und beschleunigt den Feststoffabbrand.

	Messebene 1	σ	Messebene 2	σ	Messebene 3	σ
O_2	2,45 Vol-%	0,52	2,61 Vol-%	0,61	2,24 Vol-%	0,88
CO	2.584 mg/Nm ³	983	2.914 mg/Nm ³	606	1.949 mg/Nm ³	1.668
CO_2	18,55 Vol-%	0,46	18,38 Vol-%	0,62	18,73 Vol-%	0,81
SO_2	6.220 mg/Nm ³	1.180	5.568 mg/Nm ³	560	6.708 mg/Nm ³	2.443
NO	257,9 mg/Nm ³	216	159,3 mg/Nm ³	183	310,2 mg/Nm ³	164
NO_2	7,6 mg/Nm ³	0,41	11,3 mg/Nm ³	1,03	5,3 mg/Nm ³	0,89

Tabelle 3.8: Gemessene mittlere Rauchgaskonzentrationen und Standardabweichung in den Messebenen bei konventionellen Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 150 bis 550 mm

	Messebene 1	σ	Messebene 2	σ	Messebene 3	σ
O₂	6,41 Vol-%	1,12	4,48 Vol-%	1,15	6,16 Vol-%	0,9
CO	1.384 mg/Nm ³	1.649	2.085 mg/Nm ³	1.450	316 mg/Nm ³	421
CO₂	68,96 Vol-%	0,55	77,29 Vol-%	1,34	71,53 Vol-%	0,83
SO₂	6.787 mg/Nm ³	1.834	8.904 mg/Nm ³	796	5.799 mg/Nm ³	694
NO	711 mg/Nm ³	40,4	577 mg/Nm ³	31,8	551 mg/Nm ³	17,3
NO₂	23,9 mg/Nm ³	0,67	10,5 mg/Nm ³	1,36	14,9 mg/Nm ³	3,0

Tabelle 3.9: Gemessene mittlere Rauchgaskonzentrationen und Standardabweichung in den Messebenen bei Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 150 bis 550 mm

Die Abbildung 3.15 und die Abbildung 3.16 zeigen die im Rahmen der Voruntersuchungen ermittelten Temperaturprofile beider Betriebsbedingungen.

C

Abbildung 3.15: Ermitteltes Temperaturprofil bei konventionellen Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 50 bis 650 mm

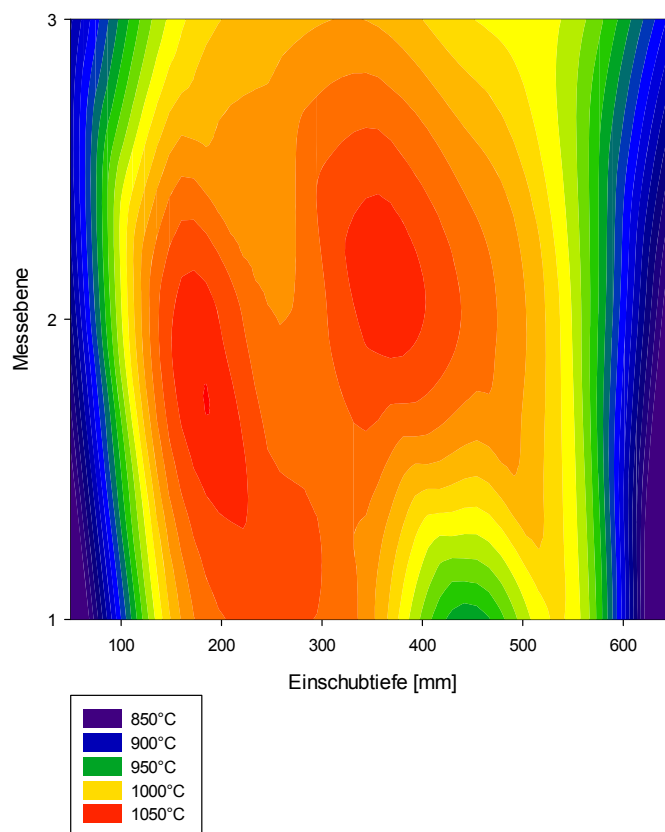


Abbildung 3.16: Ermitteltes Temperaturprofil bei Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen und einer Einschubtiefe von 50 bis 650 mm

Hinsichtlich der durchgeführten Temperaturmessungen in den einzelnen Messebenen wurden unter beiden Verbrennungsbedingungen bei Einschubtiefen von 150 bis 550 mm Temperaturen zwischen 940 und 1.020°C gemessen. Die Rauchgas- und Temperaturprofilmessungen in den Randbereichen (50 mm und 650 mm Einschubtiefe) wiesen unter beiden Betriebsbedingungen deutlich abweichende Messwerte auf. Ursachen sind die Zugabe von Kühlluft, Rückströmbereiche in Wandnähe und eventuelle Falschlufteinbrüche. Auf Grund der vorliegenden Messergebnisse wurde entschieden, die Proben während der Versuchsdurchführung mittig in der Brennkammer der Messebenen 1 und 3 zu positionieren (siehe Abbildung 3.17).

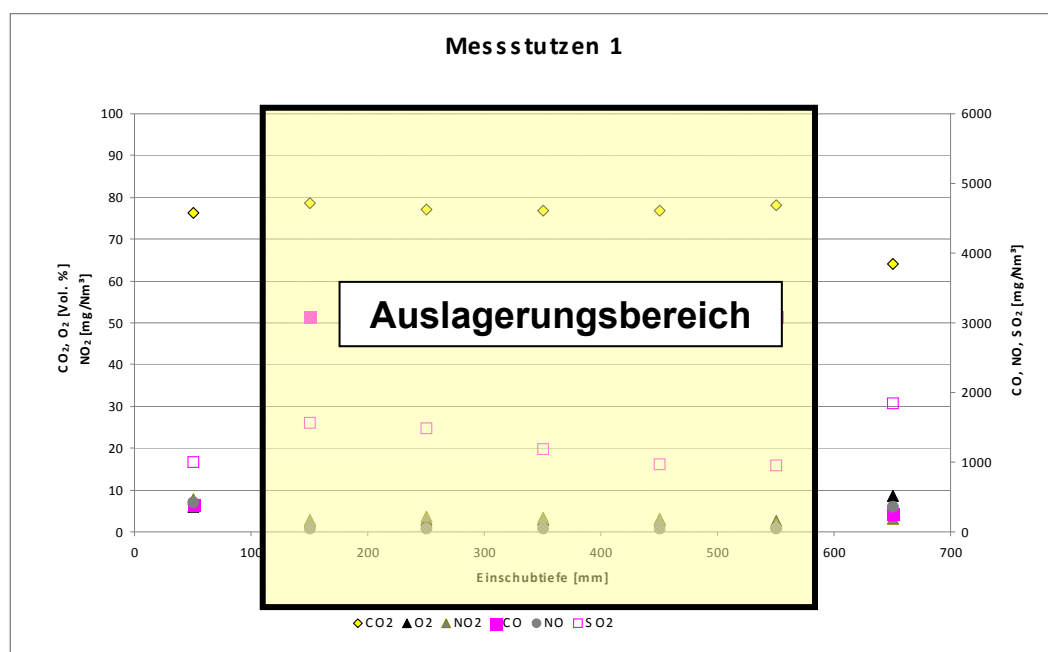


Abbildung 3.17: Auslagerungsbereich der Werkstoffproben in der Brennkammer am Beispiel des ermittelten Rauchgasprofils

3.3.2 Bestimmung der Auslagerungsposition der Werkstoffproben im Rohrofen

Um alle Werkstoffproben bei gleichen Temperaturen im Arbeitsrohr des Rohrofens auslagern zu können, ist das Temperaturprofil innerhalb des Arbeitsrohres ermittelt worden. Dazu wurde der Rohrofen auf die angestrebte Auslagerungstemperatur von 490°C aufgeheizt und mit Hilfe eines Thermoelements die Temperatur auf der unteren Innenseite des Arbeitsrohres gemessen. Zur Bestimmung des Temperaturprofils im Rohrofen kam ein Mantelthermoelement NiCr-Ni Typ K der Firma Rössel Messtechnik GmbH zum Einsatz. Um eine eventuelle Temperaturabweichung aus schließen zu können, wurden mehrere Thermoelemente in einem Temperaturkalibrator der Firma SIKA bei 490°C kontrolliert. Als Ergebnis dessen wurde das Thermoelement mit der geringsten Abweichung (+ 0,8 Kelvin) eingesetzt.

Das Temperaturprofil wurde sowohl mit als auch ohne Gaszugabe ermittelt, um auftretende Temperaturabweichungen, welche aufgrund der Zugabe des vorgewärmten Gases (ca.

150°C) auftreten, berücksichtigen zu können. In der Abbildung 3.18 ist das ermittelte Temperaturprofil gegenüber der Einschubtiefe aufgetragen. Dabei ist ersichtlich, dass bei Einschubtiefen zwischen 520 mm und 750 mm gleichbleibende Temperaturen vorliegen. Dementsprechend wurde dieser Bereich für die Positionierung der Werkstoffproben im Rohrofen festgelegt.

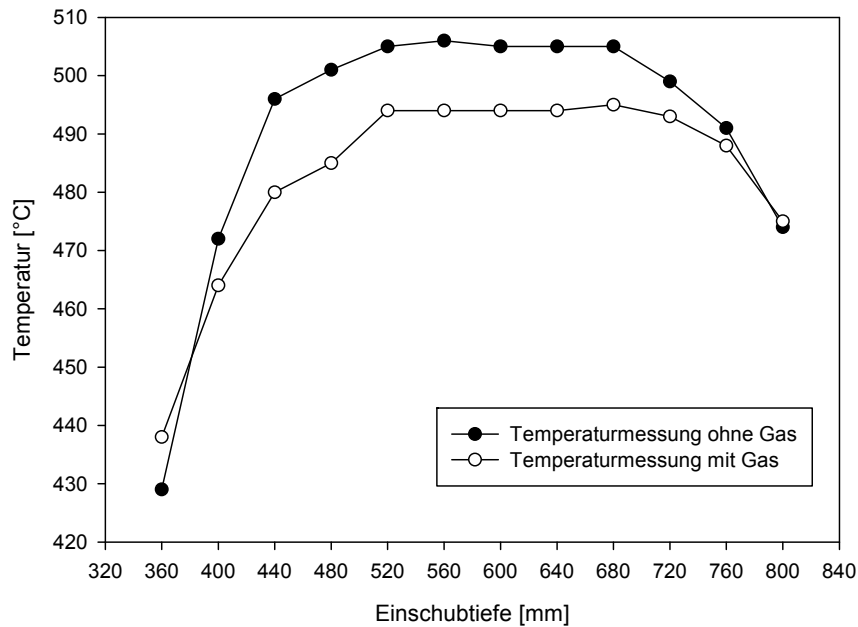


Abbildung 3.18: Ermitteltes Temperaturprofil des eingesetzten Rohrofens

4 Versuchsergebnisse

4.1 Probenpräparation und Analysetechnik

Zur Vorbereitung der werkstofftechnischen Untersuchungen wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und poliert. Im Anschluss konnten die Proben der werkstofftechnischen Untersuchung (Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, EBSD/EDS-Analytik ausgewählter Proben) zugeführt werden. Diese wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abteilung V.1 Struktur und Gefüge von Werkstoffen durchgeführt. Die eingesetzte Asche beider Betriebszustände wurde röntgenographisch analysiert, um die kristallinen Phasen bestimmen zu können. Die Analysen erfolgten an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abteilung V.1 Struktur und Gefüge von Werkstoffen sowie im mineralogischen Labor der TU Bergakademie Freiberg. Nachfolgend sind die für die Untersuchungen eingesetzten Analysegeräte beschrieben.

Röntgendiffraktometrie

Die röntgenographischen Analysen erfolgten sowohl qualitativ als auch quantitativ. Durch den Einsatz der Röntgendiffraktometrie (Gerätetyp Seifert XRD 3000 PTS) und des Röntgendiffraktometersystems URD-6 (Seifert-FPM) mit CO-K α -Strahlung und einer automatischen Divergenzblende konnten kristalline Phasen qualitativ bestimmt werden. Dabei wurde das Programm Analyze (Seifert-FPM) unter Verwendung der Datenbank PDF-4+ zur Auswertung eingesetzt.

Die quantitative Bestimmung der kristallinen Phasenbestandteile erfolgte mit Hilfe des Rietveld-Verfahrens (Programm BGMN/AUTOQUAN) auf Grundlage veröffentlichter Kristallstrukturdaten.

Lichtmikroskopie

Mit Hilfe eines Auflichtmikroskops Typ Reichert MeF3A wurde die Sichtbegutachtung der quergeschliffenen Probestücke durchgeführt. Weiterhin wurde der Schichtaufbau sowie die Schichtdicken mittels lichtmikroskopischer Aufnahme und Auswertung durch Software Analysis Docu der Firma Olympus ermittelt. Die Ermittlung der Wandstärken sowie Schichtdicken erfolgte mit Hilfe der Software Analysis Docu der Firma Olympus. Hierzu wurde jeweils an 5 verschiedenen Stellen über den Probenumfang gemessen und daraus der Mittelwert gebildet.

Rasterelektronenmikroskopie mit EBSD/EDS-Analytik

Zur Ermittlung der Phasenzusammensetzungen wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (Gerätetyp LeoVP1530) Linienanalysen über die Oxidschicht bis in das Grundmaterial sowie Punktanalysen durchgeführt. Dadurch ist es möglich, lokale Unterschiede in der Phasenzusammensetzung beziehungsweise punktuelle Ausscheidungen zu analysieren.

Die EBSD-Technik (Electron Backscatter Diffraction) ermöglicht die Mikrostrukturanalyse einer Probenoberfläche. Dabei können Texturanalysen der Oberfläche durchgeführt werden. Zur Visualisierung der EBSD-Aufnahmen wurde ein EBSD-Detektor (Gerätetyp Bruker e⁻Flash¹⁰⁰⁰) an die Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops (Gerätetyp Leo VP1530) angeschlossen. Die Probe wurde so angeordnet, dass der EBSD-Detektor in Probenrichtung um 70° geneigt war. Die Software Quantax CrystAlign diente der Auswertung der EBSD-Aufnahmen, wobei die Visualisierung der Kristallausrichtung in dem analysierten Probengebiet erfolgte.

Mit Hilfe des oben genannten Detektors erfolgten ebenfalls die EDS-Analysen (Electron Dispersive Spectroscopy). Durch den auftreffenden Elektronenstrahl wird eine für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben, woraus Spektren, Element Line-Scans oder Elementverteilungen im analysierten Probengebiet unter Nutzung der Software Quantax

CrystAlign erstellt werden können. In der Software ist ein repräsentativer Querschnitt der anorganischen Kristallstrukturdaten von mehr als 3.400 verschiedenen Phasen enthalten.

4.2 Röntgendiffraktometrie

4.2.1 Qualitative Röntgendiffraktometrie

Die Ergebnisse der röntgenographischen Ascheanalysen aus beiden Betriebsarten sind in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 dargestellt. Beide analysierten Ascheproben bestehen aus den Phasen Quarz, Anhydrit, Gips, Periklas, Hämatit, Magnetit, Maghemit, Mullit und Troilit /83/.

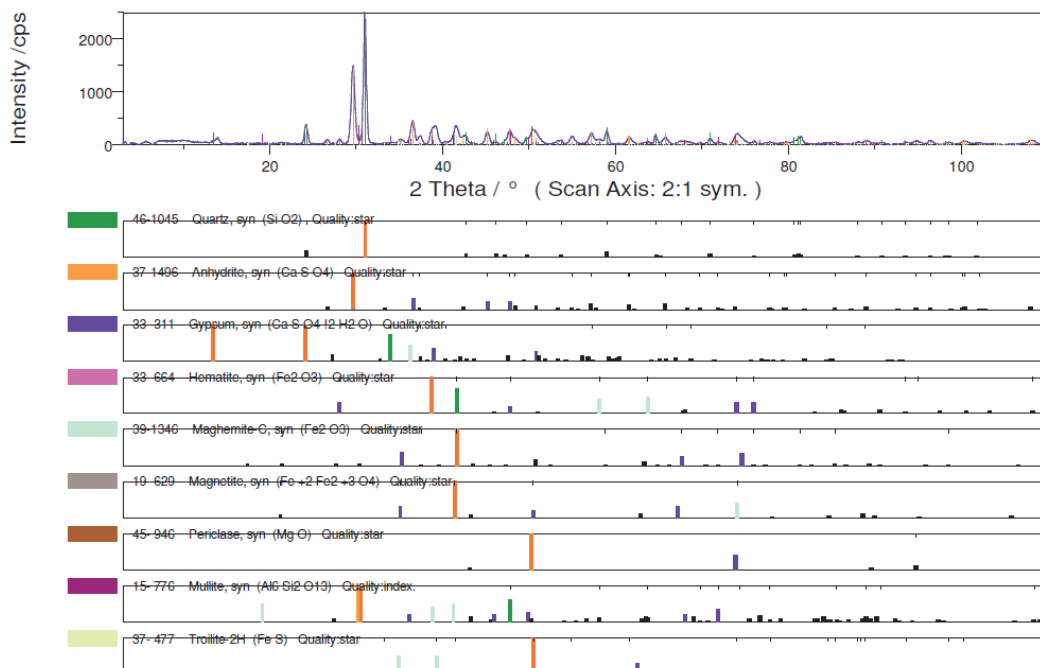


Abbildung 4.1: Qualitative Phasenanalyse der Zyklonaschen unter konventionellen Verbrennungsbedingungen

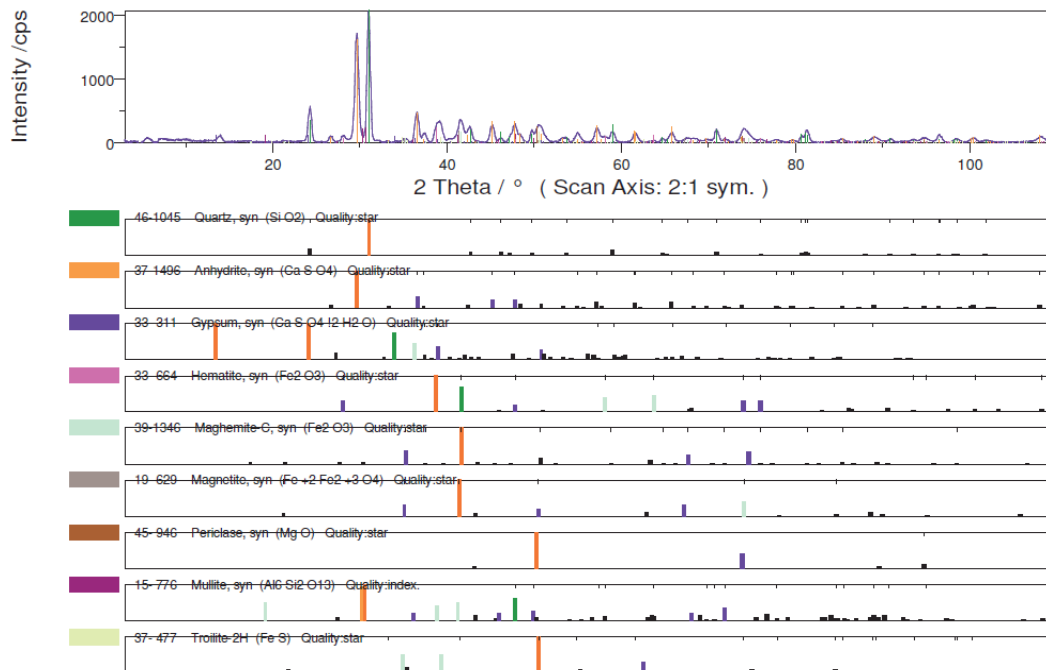


Abbildung 4.2: Qualitative Phasenanalyse der Zyklonaschen unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen

Das gebildete Maghemit, eine Defektstruktur des Magnetits, entsteht entweder unter reduzierenden Bedingungen (CO-Anwesenheit) oder unter Beteiligung von Wasserdampf. Dessen Bildung trat ebenfalls bei Auslagerungsversuchen unter künstlichen Atmosphären auf /84/. Der geringere Sideritanteil in der Oxyfuel-Asche weist darauf hin, dass die Ausbildung einer geschlossenen und schützenden Karbonatschicht nicht möglich ist.

Der analysierte wasserhaltige Kristallit Gips kann unter den realisierten Auslagerungstemperaturen von 490°C nicht vorliegen, da bereits bei Temperaturen von 110 bis 220°C eine vollständige Entwässerung des Gipses und die Bildung von wasserfreiem Kalziumsulfat erfolgen. Bei weiterer Temperaturerhöhung entsteht ohne strukturelle Umlagerung im Kristallit wasserlöslicher Anhydrit. Sollten bei Temperaturen von 220 bis 1.100°C strukturelle Umlagerungen erfolgen, wird der auch natürlich vorkommende Anhydrit II, welcher wasserunlöslich ist, gebildet /85/. Da in den analysierten Ascheproben sowohl Gips als auch Anhydrit vorliegen, wird vermutlich wasserlöslicher Anhydrit vorhanden sein. Der Anhydrit ist während des Verbrennungsprozesses entstanden. Die anschließende Ascheabkühlung und Lagerung haben zur Aufnahme von Wasser aus der Umgebung und somit zur Bildung von Gips geführt.

Die gefundenen Unterschiede in den Phasenanteilen führen dazu, dass die Aschen unterschiedliche Konzentrationen an korrosionsrelevanten Phasen für Reaktionen zur Verfügung stellen. Dementsprechend ist ein abweichendes Korrosionsverhalten unter den verschiedenen Betriebsbedingungen zu erwarten.

Zusätzlich zu den qualitativen Phasenanalysen durch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung erfolgte eine quantitative und qualitative Phasenanalysen der eingesetzten Brennstoffaschen durch die TU Bergakademie Freiberg /86/. Das Ergebnis der qualitativen Phasenanalyse ist in der Abbildung 4.3 dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die Hauptbestandteile beider Aschen Anhydrit, Brownmillerit und Quarz sind. Darüber hinaus sind in beiden Aschen die Phasen Kalzit, Ferrit, Hämatit und Periklase vorhanden. Des Weiteren liegt in der Zyklonasche der konventionellen Verbrennung Dolomit vor.

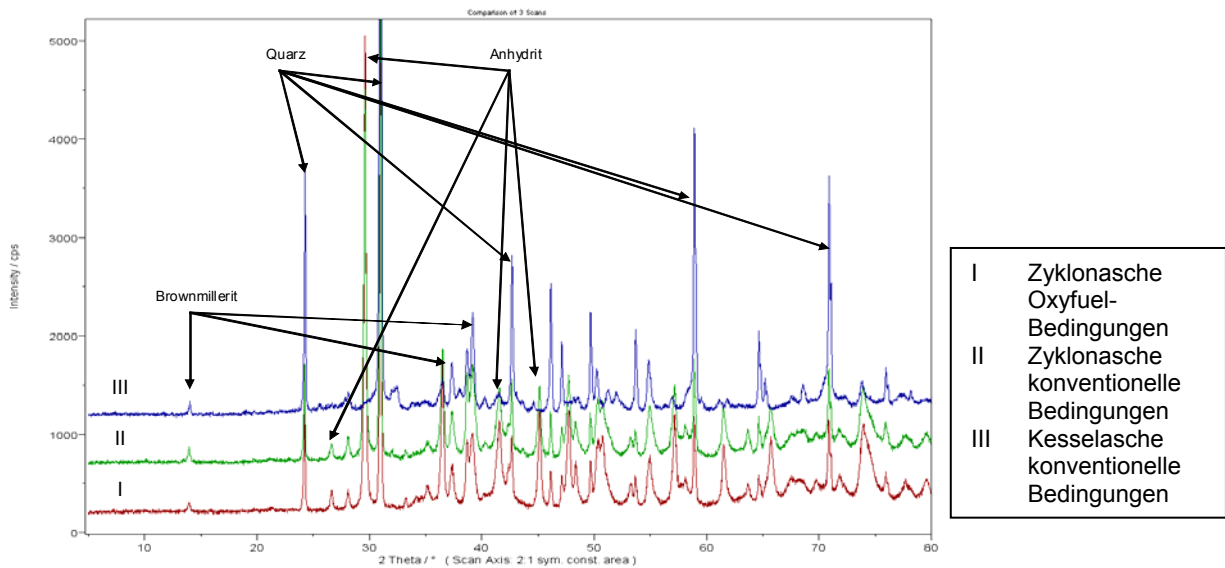


Abbildung 4.3: Vergleich der Diffraktogramme der Ascheproben

Die vorliegenden qualitativen Phasenanalysen wurden unter Zuhilfenahme der Differenzkurven des Rietveld-Verfahrens vervollständigt. In den vorliegenden Differenzplots beider Aschen (siehe Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5) sind weitere schwache Restintensitäten erkennbar. Dies lässt das Vorhandensein weiterer Phasen vermuten, jedoch wurden diese nicht identifiziert.

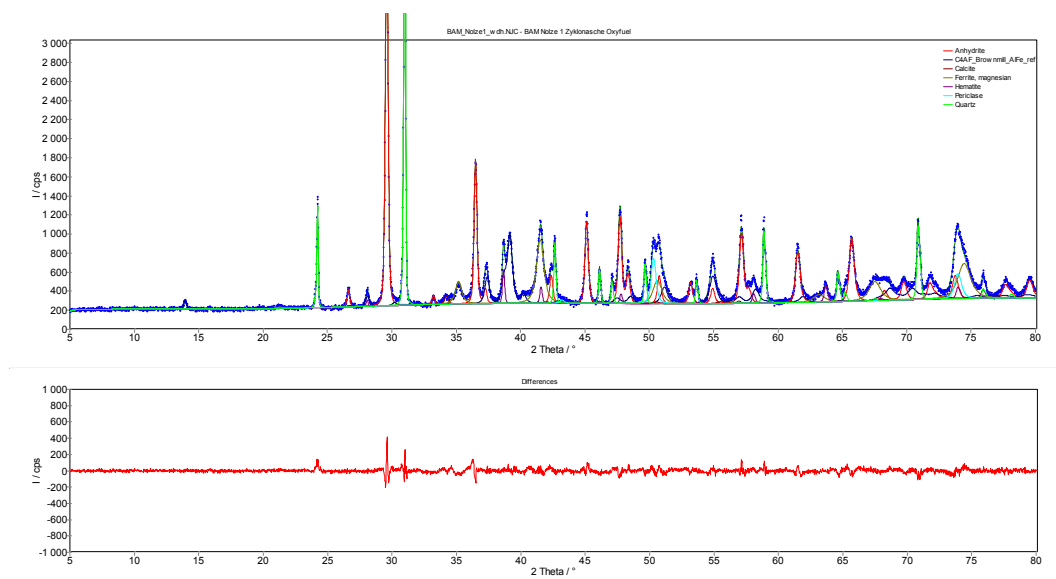


Abbildung 4.4: Rietveld-Plot und Differenzplot der Zyklonasche aus konventioneller Verbrennung

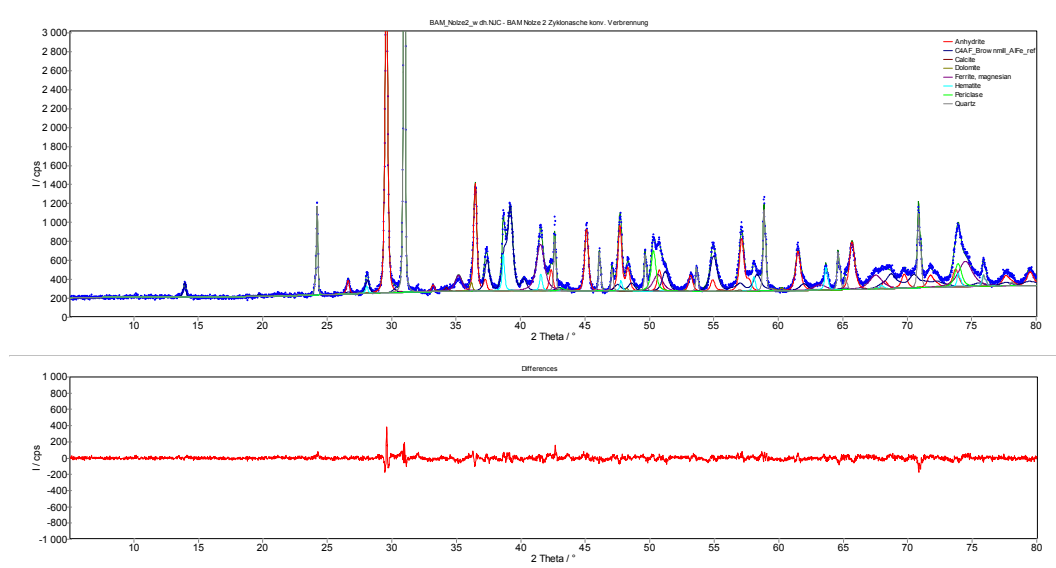


Abbildung 4.5: Rietveld-Plot und Differenzplot der Zyklonasche aus Oxyfuel-Verbrennung

4.2.2 Quantitative Röntgendiffraktometrie

Auf der Basis veröffentlichter Kristallstrukturdaten wurden die kristallinen Phasen mittels des Rietveld-Verfahrens erfasst. Die identifizierten Phasen wurden dabei 100% gesetzt. Der amorphe Anteil fand keine Berücksichtigung. Dieser besteht entweder aus nanokristallinen Phasen oder aus Gläsern. In /87/ sind typische Zusammensetzungen von Gläsern in Braunkohleaschen angegeben, wobei der Glasanteil in der Asche bis zu 40 Ma.-% beträgt. Die Glasbestandteile sind Oxide der Elemente Kalzium, Silizium, Aluminium, Eisen und Magnesium.

Die Tabelle 4.1 und die Tabelle 4.2 zeigen die Massenanteile und die Standardabweichungen der identifizierten kristallinen Phasen /86/.

Phase	Chemisches Symbol	Anteil [Ma.-%]	Standardabweichung 3σ
Anhydrit	CaSO_4	31,09	0,81
C4AF Brownmillerit	$\text{Ca}_2(\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{O}_5$	20,15	0,81
Kalzit	CaCO_3	0,52	0,29
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0,99	0,54
Ferrite, magnesian	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	14,34	0,75
Hämatit	Fe_2O_3	3,33	0,51
Periklase	MgO	4,73	0,63
Quarz	SiO_2	24,85	0,75

Tabelle 4.1: Quantitative Phasenanalyse der Zyklonasche unter konventionellen Verbrennungsbedingungen

Phase	Chemisches Symbol	Anteil [Ma.-%]	Standardabweichung 3σ
Anhydrit	CaSO_4	35,51	0,78
C4AF Brownmillerit	$\text{Ca}_2(\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{O}_5$	15,61	0,81
Kalzit	CaCO_3	1,05	0,29
Ferrite, magnesian	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	17,32	0,72
Hämatit	Fe_2O_3	2,37	0,48
Periklase	MgO	4,81	0,69
Quarz	SiO_2	23,33	0,72

Tabelle 4.2: Quantitative Phasenanalyse der Zyklonaschen unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen

Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen weisen die quantitativen Phasenanalysen beider Aschen bei den Phasen Kalzit, Hämatit, Periklase und Quarz vergleichbare Massenanteile auf. Periklase und Quarz sind bis zu einer Temperatur von 650°C als inert anzusehen. Dementsprechend werden diese Phasen auf die Korrosionsprozesse der hier vorliegenden Arbeit keinen Einfluss nehmen.

Jedoch sind bei den quantitativen Phasenanalysen der Aschen unter Berücksichtigung der Standardabweichungen auch abweichende Massenanteile der kristallinen Phasen erkennbar. In der Asche aus der konventionellen Verbrennung ist rund 1 Ma.-% Dolomit vorhanden. Dieser konnte in der Asche aus der Oxyfuel-Verbrennung nicht identifiziert werden. Des Weiteren weist die Zyklonasche aus konventioneller Verbrennung höhere Massenanteile an Brownmillerit auf. Demgegenüber sind in der Zyklonasche aus der Oxyfuel-Verbrennung höhere Massenanteile an Anhydrit und Ferrit vorhanden. Die Änderung der Verbrennungsbedingungen von konventionellen zu Oxyfuel-Bedingungen führen zur Änderung der Phasenanteile der Aschen vom Dolomit hin zu Anhydrit und Ferrit. Dies lässt eine erhöhte Schwefelaktivität unter Oxyfuel-Bedingungen vermuten.

In /88/ wurden vergleichende Modellrechnungen mit der Software FactSage bezüglich der Aschezusammensetzung unter verschiedenen Verbrennungsbedingungen durchgeführt. Sie zeigen, dass bei Verbrennungstemperaturen um 700°C ähnliche Aschezusammensetzungen wie in den Röntgenphasenanalysen zu erwarten sind, während bei Temperaturen um 500°C eine Zunahme von Sulfaten ersichtlich ist. Weiterhin wurde der Einfluss des Sauerstoffüberschusses und des Schwefelgehaltes modelliert. Hinsichtlich des Sauerstoffüberschusses zeigt sich, dass bei überstöchiometrischen und unterstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen sowie den oben genannten Temperaturen gleiche Aschezusammensetzungen ermittelt wurden. Einzig unter konventionellen Verbrennungsbedingungen und $\lambda < 0,75$ erfolgte eine Zunahme des Unverbrannten in der Asche. Weiterhin zeigen die Modellierungen, dass die Aschezusammensetzung hauptsächlich vom Schwefelgehalt des Rauchgases abhängt. Dabei sind mit steigendem Schwefelgehalt höhere Sulfatanteile in der Asche zu verzeichnen.

4.3 Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse nach Auslagerung in der Technikumanlage

4.3.1 Werkstoff 16Mo3

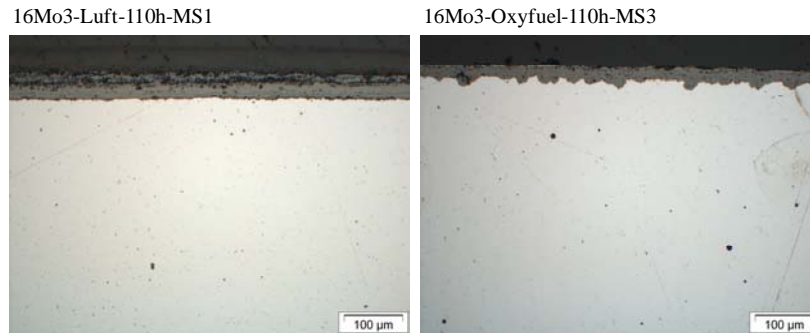


Abbildung 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 16Mo3

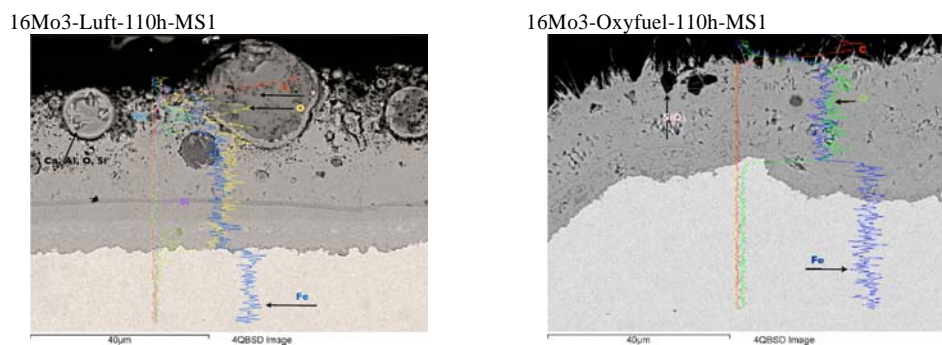


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 16Mo3

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Proben unter beiden Betriebsbedingungen zeigen Oxidschichten mit zahlreichen Poren und Einschlüssen von Aschepartikeln oder Gasblasen. Die eingeschlossenen Aschepartikel reagieren mit der umgebenden Oxidschicht. Die Hauptbestandteile der deutlich abgrenzbaren Deckschichten sind vermutlich Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4), wobei unter konventionellen Bedingungen eine deutlich stärkere Ausprägung der Hämatitschicht ersichtlich ist. Die Oxidschichtdicken der unter konventionellen Bedingungen ausgelagerten Proben sind stärker ausgeprägt als unter Oxyfuel-Bedingungen. Aufgelagerte Ascheschichten sind nicht vorhanden.

Die REM-Aufnahme der unter konventionellen Bedingungen ausgelagerten Probe zeigt eine Vielzahl von Aschepartikeln, welche teils in die Oxidschicht eingewachsen und durch Reaktionsränder gekennzeichnet sind. Die Aschepartikel bestehen aus Kalzium, Aluminium, Sauerstoff und Silizium. Der Line-Scan lässt erkennen, dass Schwefel bis an die Grenzfläche Oxidschicht / Grundwerkstoff vorliegt und gegebenenfalls für Korrosionsprozesse zur Verfügung steht. Des Weiteren ist ein deutlich sichtbares Si-haltiges Band in der Oxidschicht erkennbar. Der vorhandene Si-Anteil im Grundwerkstoff ist nicht ausreichend, um eine so deutlich ausgeprägte SiO_2 -Schicht zu bilden. Das Si-haltige Band kann nur durch die Deposition von Aschepartikeln gebildet worden sein. Eventuell stellt die SiO_2 -Schicht die Grenze zwi-

schen innerer und äußerer Oxidschicht dar. Der an der Grenzfläche Gas / Oxidschicht vorhandene Kohlenstoff stammt aus der Einbettmasse. Der Werkstoff 16Mo3 setzt sich überwiegend aus Eisen (98,4 Ma.-%) zusammen. Die Eisenkonzentration sinkt an der Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht in der Oxidschicht deutlich ab. Über den gesamten Line-Scan im Bereich der Oxidschicht koexistieren Eisen und Sauerstoff, welche die Aussage zum Vorhandensein von Hämatit und Magnetit untermauern.

Die Koexistenz von Eisen und Sauerstoff ist unter Oxyfuel-Bedingungen ebenfalls ersichtlich. Dies weist auf das Vorhandensein von Hämatit und Magnetit hin. In der vorhandenen Oxidschicht sind ebenfalls Einschlüsse, bestehend aus SiO_2 , zu finden. Diese können von direkten SiO_2 -Einlagerungen des Brennstoffes oder bereits aufgezehrten Aschepartikeln stammen. Der detektierte Kohlenstoffanteil an der Grenzfläche Gas / Oxidschicht stammt von der Einbettmasse und eventuell unverbranntem Brennstoff.

4.3.2 Werkstoff 13CrMo4-5

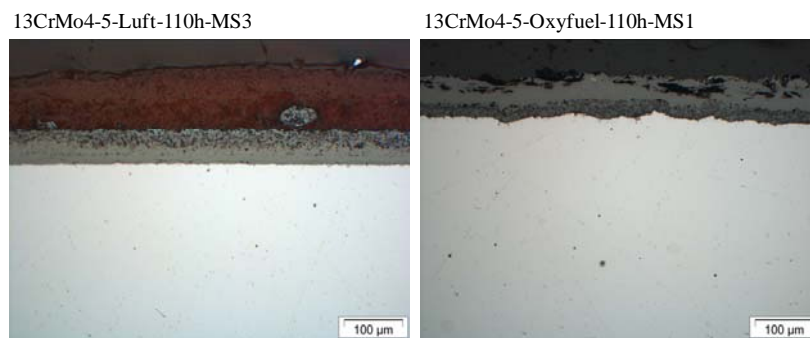


Abbildung 4.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 13CrMo4-5

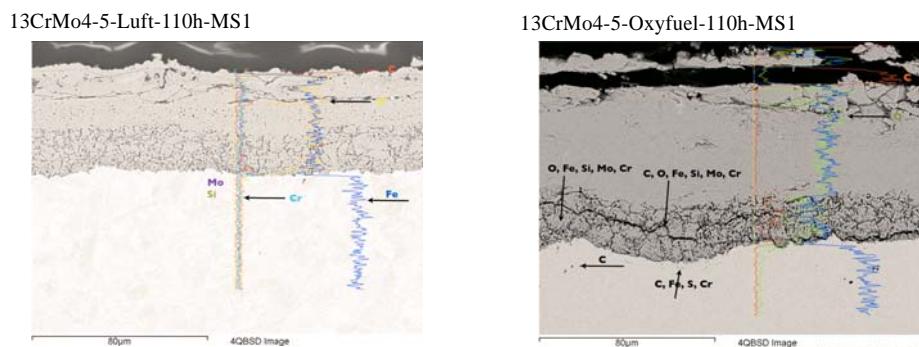


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 13CrMo4-5

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Proben unter beiden Betriebsbedingungen zeigen stark poröse Oxidschichten mit einer Vielzahl von Gasblasen und vereinzelt, eingeschlossenen Aschepartikeln, welche mit der Oxidschicht reagieren. Teilweise ist ein sich ausbildendes Rissnetzwerk erkennbar. Unter konventionellen Bedingungen ist eine ca. 100 µm starke Ascheschicht oberhalb der Oxidschicht vorhanden. Die Oxidschicht lässt das Vorhandensein von Hämatit und Magnetit vermuten, wobei zwischen beiden Oxiden eine klare Abgrenzung möglich ist. Unter Oxyfuel-Bedingungen ist keine Ascheschicht ersichtlich und nur Magnetit erkennbar, welcher sich im äußeren Bereich sehr kompakt darstellt. Vermutlich ist

an dieser Probe die Ascheschicht mit dem darunter liegenden Fe_2O_3 abgerissen und verloren gegangen. Unter Berücksichtigung der nicht vorhandenen Hämatit-Schicht ist die Oxidschicht unter Oxyfuel-Bedingungen stärker ausgeprägt.

Die Hauptbestandteile der Stahlsorte 13CrMo4-5 sind Eisen (96,9 Ma.-%) und Chrom (1 Ma.-%). Die ersichtlichen Kohlenstoffkonzentrationen auf den REM-Bildern beider Betriebsbedingungen stammen von der Einbettmasse und eventuell unverbranntem Brennstoff.

Die REM-Aufnahme der unter konventionellen Bedingungen ausgelagerten Probe weist am Übergang Grundmaterial / Oxidschicht einen Chrom-Peak auf. Über einen weiten Bereich der Oxidschicht ist die Chrom-Konzentration ähnlich der im Grundmaterial und lässt das Vorhandensein erster Eisen-Chrom-Spinelle vermuten. Die Eisenkonzentration sinkt mit beginnender Oxidschicht stark ab, steigt in der Oxidschicht wieder leicht an, um dann auf konstantem Niveau weiter zu verlaufen und auf der Rauchgasseite wieder stark abzusinken. Im gleichen Zug beginnt die Chromkonzentration kontinuierlich zu sinken, während der Sauerstoffanteil ansteigt. Vermutlich befindet sich an dieser Stelle die Grenze zwischen innerer und äußerer Oxidschicht.

Unter Oxyfuel-Bedingungen ist die innerste Oxidschicht stark porös und mit Rissen durchzogen. In ihr sind die verschiedensten Elemente anwesend (Kohlenstoff, Sauerstoff, Eisen, Silizium, Molybdän, Chrom). Die Eisenkonzentration nimmt beim Übergang Grundmaterial / Oxidschicht ab, verläuft im porösen Teil der Oxidschicht mit starken Schwankungen, um sich dann auf einem relativ konstanten, jedoch höheren Niveau fortzusetzen. Die Sauerstoffkonzentration weist in der Oxidschicht einen parallelen Verlauf zur Eisenkonzentration auf.

4.3.3 Werkstoff 10CrMo9-10

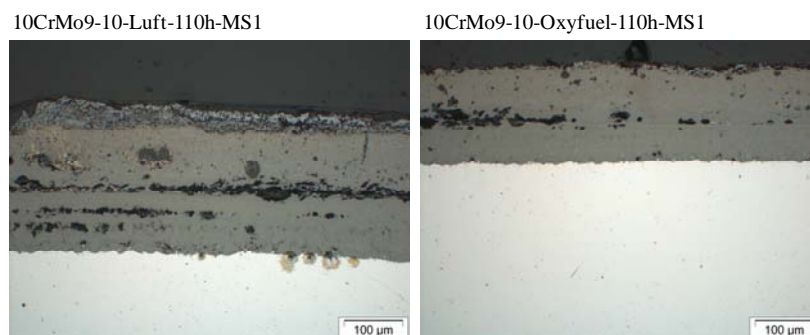


Abbildung 4.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 10CrMo9-10

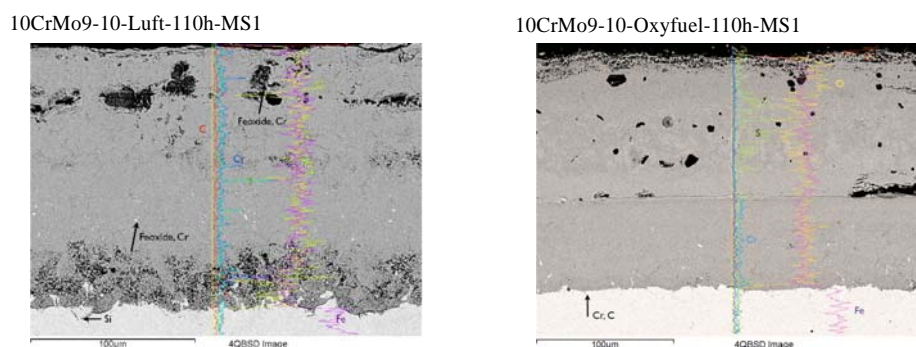


Abbildung 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 10CrMo9-10

Auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen des Werkstoffes 10CrMo9-10 ist unter beiden Betriebsbedingungen eine ausgeprägte Oxidschicht mit vielen großen Gasblasen erkennbar. Die Gasblasen sind teilweise zu einem Rissnetzwerk vereint und durchziehen die Oxidschicht in verschiedenen Ebenen. Daneben existieren eingelagerte und teils mit der Oxidschicht reagierende Aschepartikel. Die Oxidschichten beider Betriebsbedingungen lassen das Vorhandensein von Hämatit und Magnetit vermuten, wobei zwischen beiden Oxiden eine klare Abgrenzung sichtbar ist. Unter Oxyfuelbedingungen ist die Stärke der vorhandenen Hämatit- und Magnetitschicht deutlich kleiner. Aufgelagerte Ascheschichten sind nicht vorhanden, was auf den Verlust der Asche und teilweise der Hämatitschicht hinweist.

Der Werkstoff 10CrMo9-10 weist gegenüber dem zuvor diskutierten Werkstoff 13CrMo4-5 einen höheren Chromanteil (2 Ma.-%) auf. Die REM-Aufnahmen zeigen eine Oxidschicht mit vereinzelt, hellen Einschlüssen, welche vermutlich aus nicht oxidiertem Grundmaterial bestehen. Die vorhandene Kohlenstoffkonzentration stammt aus der Einbettmasse.

Unter konventionellen Betriebsbedingungen nimmt die Eisenkonzentration am Übergang Grundmaterial / Oxidschicht deutlich ab, steigt im porösen Teil der Oxidschicht wieder leicht an und verbleibt im weiteren Verlauf auf einem konstanten Niveau. Die Sauerstoffkonzentration zeigt über der Oxidschicht den gleichen Verlauf. In der gesamten Oxidschicht bis an den Grundwerkstoff ist Schwefel nachweisbar und steht vermutlich für Korrosionsprozesse zur Verfügung. Darüber hinaus ist in der gesamten Oxidschicht Chrom anwesend. Dieser zeigt einen parallelen Verlauf zur Schwefelkonzentration. Die teilweise auftretenden Peaks in der Chrom- und Schwefelkonzentration gehen mit einer Absenkung der Eisenkonzentration einher. Hier liegt Chrom vermutlich als Element oder als Chromoxid vor. Der Schwefel ist wahrscheinlich als Kalzium- oder Magnesiumsulfat gebunden.

Die REM-Aufnahme der unter Oxyfuel-Bedingungen ausgelagerten Probe zeigt an der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht eine Abnahme der Eisen- und eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration. Innerhalb der Oxidschicht verlaufen beide Konzentrationen parallel. Dementsprechend kann das anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen vermutete Vorhandensein von Hämatit und Magnetit untermauert werden. Schwefel ist in der gesamten Oxidschicht vorhanden, wobei höhere Konzentrationen in der werkstoffabgewandten Seite zu finden ist. An der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht ist ein signifikanter Schwefelpeak sichtbar, so dass hier schwefelbedingte Korrosionsprozesse in Kontakt mit dem Grundwerkstoff möglich sind. Über den Verlauf der Oxidschicht ist ein deutliches Absinken der Chromkonzentration nach ca. 65 μm ersichtlich. Hier liegt vermutlich die Grenze zwischen innerer und äußerer Oxidschicht.

4.3.4 Werkstoff 7CrMoVTiB10-10

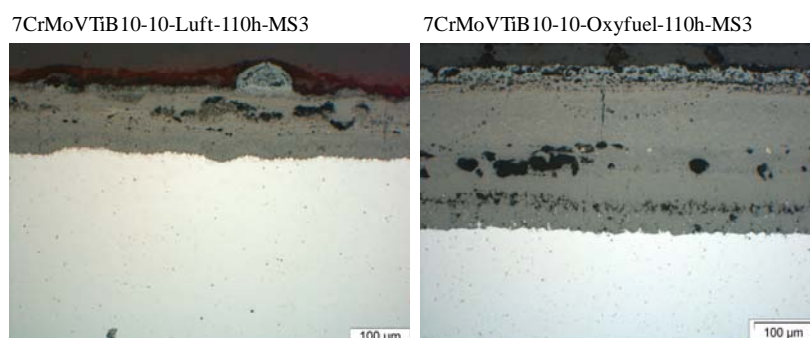


Abbildung 4.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 7CrCrMoVTiB10-10

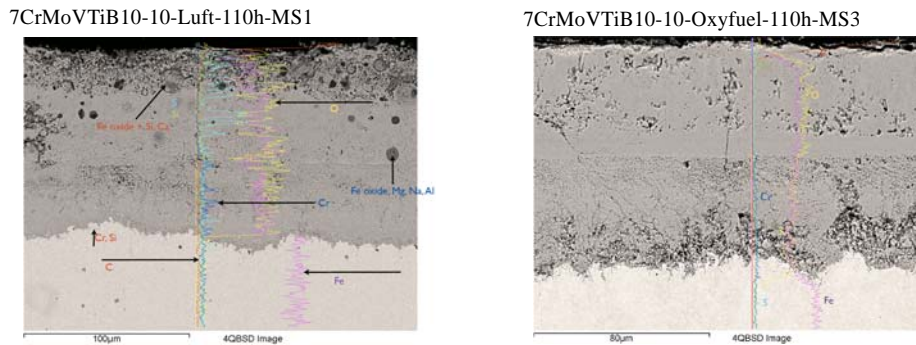


Abbildung 4.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 7CrCrMoVTiB10-10

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Proben unter beiden Betriebsbedingungen zeigen eine stark poröse Oxidschicht. Ursache sind die vorhandenen Gaseinschlüsse, welche die Oxidschicht in mehreren Ebenen durchziehen. Sowohl unter konventionellen als auch unter Oxyfuel-Bedingungen sind eingeschlossene und mit der Oxidschicht reagierende Aschepartikel vorhanden. Beide Aufnahmen lassen das Vorhandensein von Hämatit und Magnetit vermuten. Die Oxide sind dabei deutlich voneinander abgrenzbar.

Die lichtmikroskopische Aufnahme unter konventionellen Bedingungen zeigt an der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht ein Oxidschichtwachstum entlang der Korngrenzen. Dies weist auf einen diffusionsgetriebenen Korrosionsmechanismus hin.

Unter Oxyfuel-Bedingungen sind in der Oxidschicht vereinzelte helle Einschlüsse zu erkennen. Diese sind vermutlich nicht oxidiertes Grundwerkstoff. Die Oxidschichtdicke ist unter Oxyfuel-Bedingungen deutlich mächtiger.

Der Line-Scan der unter konventionellen Bedingungen ausgelagerten Probe zeigt ebenfalls ein Oxidschichtwachstum entlang der Korngrenzen. Der Übergang vom Grundwerkstoff zur Oxidschicht ist durch eine sinkende Eisenkonzentration, eine ansteigende Sauerstoffkonzentration und eine gleichbleibende Chromkonzentration gekennzeichnet. In der sich anschließenden, ca. 50 µm starken Oxidschicht, liegt eine konstante Eisen- und Sauerstoffkonzentration einhergehend mit einer stark schwankenden Chromkonzentration vor. Dabei handelt es sich vermutlich um die innere Oxidschicht, welche mit chromhaltigen Ausscheidungen durchsetzt ist. Des Weiteren ist bis an die Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht Schwefel vorhanden. Dieser steht möglicherweise für Korrosionsprozesse zur Verfügung. Die äußere Oxidschicht enthält kaum noch Chrom sowie eine fallende Konzentration an Eisen und Schwefel in stark unterschiedlichen Konzentrationen. Die äußere Oxidschicht wird durch chemische Reaktionen der Aschedepositionen mit den dort vorhandenen Elementen angegriffen. Die sichtbare Kohlenstoffkonzentration stammt von der Einbettmasse und eventuell unverbranntem Brennstoff.

Die Kohlenstoffkonzentration in der REM-Aufnahme unter Oxyfuel-Bedingungen stammt ebenfalls von der Einbettmasse. Die REM-Aufnahme zeigt die komplette Oxidschicht, bestehend aus innerer und äußerer Oxidschicht. Die innere Oxidschicht ist durch eine wabenförmige Struktur, die ehemalige Grundwerkstoffstruktur, gekennzeichnet. Sie weist ähnliche Chromkonzentrationen wie das Grundmaterial auf, jedoch steigt mit Annäherung an die Grenzfläche innere Oxidschicht / äußere Oxidschicht die Chromkonzentration an, um dann in der äußeren Oxidschicht ganz zu verschwinden. Die Eisenkonzentration in der inneren Oxidschicht liegt auf einem niedrigeren, jedoch konstanten Niveau gegenüber dem Grundwerkstoff. Dieser Verlauf setzt sich auch in der äußeren Oxidschicht fort. Die vorliegenden Konzentrationen an Schwefel und Silizium sowie das Absinken der Eisenkonzentration in der äußeren Oxidschicht ist vermutlich auf die Einlagerung und Aufzehrung von Aschepartikeln zurückzuführen.

4.3.5 Werkstoff VM12SHC

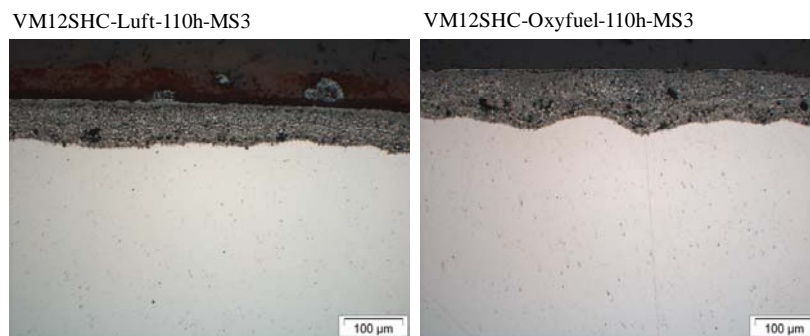


Abbildung 4.14: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC

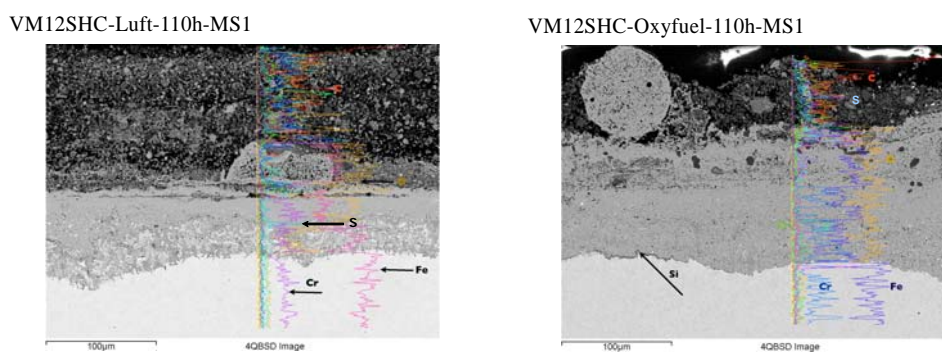


Abbildung 4.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes VM12SHC

Auf dem Werkstoff VM12SHC hat sich unter beiden Betriebsbedingungen eine Oxidschicht mit vielen kleinen und großen Gasblasen ausgebildet. Des Weiteren zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen eine Vielzahl heller Einschlüsse, welche vermutlich nicht oxidierten Grundwerkstoff darstellen. Unter konventionellen Betriebsbedingungen sind, im Gegensatz zu den Oxyfuel-Betriebsbedingungen, vereinzelt mit der Oxidschicht reagierende Aschepartikel vorhanden. Beide Aufnahmen lassen das Vorhandensein von Hämatit und Magnetit vermuten, wobei der Hämatit nur rudimentär vorhanden ist. Die Oxidschichtdicken sind unter beiden Betriebsbedingungen vergleichbar mächtig und weisen kaum Abplatzungen beziehungsweise Reaktionen mit der Asche auf. Bei längerem Einsatz kann sich hier möglicherweise eine schützende Oxidschicht bilden.

An der Grenzschicht Grundwerkstoff / Oxidschicht sinkt die Eisenkonzentration ab und die Sauerstoffkonzentration steigt an. Die Chromkonzentration sinkt im Grundwerkstoff an der genannten Grenzfläche deutlich ab, was auf die einsetzende Aufkohlung hindeutet. Zugleich ist ein deutlicher Schwefelpeak sichtbar. Möglicherweise findet entlang der Korngrenzen ein schwefelbedingter Korrosionsangriff auf den Grundwerkstoff statt. Die auf der Grenzfläche befindliche, circa 30 µm dicke Oxidschicht ist mit einem hohen Anteil nicht oxidierten Grundwerkstoffs durchsetzt. In diesem Bereich verlaufen die Konzentrationen an Eisen, Sauerstoff und Chrom parallel. Schwefel ist in diesem Bereich kaum vorhanden. Jedoch ist nach rund 30 µm ein starker Schwefelpeak ersichtlich. Die darüber liegende Oxidschicht ist durch eine leicht sinkende Eisen- und Chromkonzentration sowie durch einen starken Anstieg der Sauerstoffkonzentration gekennzeichnet. Darüber hinaus liegt eine hohe Schwefelkonzentration vor. Nach rund 60 µm ist in der Oxidschicht keine nennenswerte Chromkonzentration detek-

tiert worden. Vermutlich ist hier die Grenzfläche zwischen innerer und äußerer Oxidschicht. Die äußere Oxidschicht mit den angelagerten und reagierenden Aschepartikeln ist durch stark wechselnde Konzentrationen an Sauerstoff und Eisen sowie eine erhöhte Schwefelkonzentration gekennzeichnet. Dabei ist der Schwefel vor allem in den Reaktionszonen am Rand des Aschepartikels zu finden. Die vorhandene Kohlenstoffkonzentration stammt von der Einbettmasse und eventuell unverbranntem Brennstoff.

Der Line-Scan der Probe aus dem Oxyfuel-Betrieb zeigt bereits im Grundwerkstoff eine stark schwankende Chromkonzentration. An der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht ist eine deutliche Absenkung des Chromgehaltes ersichtlich. Möglicherweise kommt es hier aufgrund der beginnenden Aufkohlung zur Chromverarmung im Grundwerkstoff. An der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht steigt die Sauerstoffkonzentration an und die Eisenkonzentration fällt ab. In der Oxidschicht ist ein gleichmäßiger Verlauf der Sauerstoffkonzentration feststellbar. Die Eisenkonzentration verläuft mit starken Schwankungsbreiten in der Oxidschicht, wobei deren Absenkung mit dem Anstieg der Chromkonzentration einhergeht. Vermutlich kommt es in diesen Bereichen zur Bildung von Chromoxiden, wohingegen sonst Eisen-Chrom-Spinelle gebildet wurden. Hinsichtlich der Eisenoxide tritt vermutlich ein Wechsel zwischen Hämatit und Magnetit über der Oxidschicht auf. Schwefelkonzentrationen liegen nur bei einer Oxidschichtdicke von $\geq 90 \mu\text{m}$ vor. Dementsprechend ist die darunter liegende Oxidschicht als nicht porös und vermutlich gasdicht anzusehen. Die vorhandene Kohlenstoffkonzentration stammt von der Einbettmasse und eventuell unverbranntem Brennstoff.

Die vorliegenden Proben wurden über einen Zeitraum von 110 Stunden ausgelagert. Dementsprechend lassen die vorliegenden Untersuchungsergebnisse der einzelnen Werkstoffproben hinsichtlich des Korrosionsverhaltens keine signifikanten Unterschiede zwischen höher und niedrig legiertem Werkstoff erkennen. Dies ist häufig der Fall, da die Anfangskorrosion (weniger als 200 bis 250 Stunden) noch ohne eine Oxidschicht im Reaktionsgleichgewicht mit der Umgebung erfolgt. Zusätzlich lassen die geringen Materialtemperaturen von 490°C die rasche Bildung von Chromspinellen, selbst bei hohem Chromanteil in der Legierung, nicht zu. Jedoch ist ersichtlich, dass mit steigendem Chromgehalt der Legierung eine deutliche Konzentration von Chrom in der inneren Oxidschicht erkennbar ist. Das Chrom reagiert dabei mit Eisen und Sauerstoff zu Eisenspinellen sowie Chromoxiden, welche in der Lage sind, dichte und somit schützende Schichten aufzubauen. Demzufolge ist mit steigendem Chromgehalt und höheren Auslagerungszeiten eine abnehmende Korrosionsaktivität zu erwarten.

Des Weiteren zeigen die Oxidschichten deutliche Risse, Poren und auch Abplatzungen. Diese können sowohl durch den Wachstumsprozess als auch durch den Abkühlungsprozess nach erfolgter Auslagerung entstanden sein. Diese Defekte in der Oxidschicht bewirken eine verminderte Schutzwirkung gegenüber dem Korrosionsangriff auf das Grundmaterial.

4.3.6 Fazit der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen nach 110 Stunden Auslagerungszeit

Die Werkstoffproben wurden über einen Zeitraum von 110 Stunden den beschriebenen Verbrennungsbedingungen ausgesetzt. Die darauffolgenden Probenanalysen mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden zeigten beginnende Korrosionsprozesse an den Materialoberflächen. Die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Werkstoffproben hinsichtlich des Korrosionsverhaltens lassen kaum Unterschiede zwischen höher und niedrig legierten Werkstoffen erkennen. Dies ist häufig der Fall, da die Anfangskorrosion des Werkstoffes (weniger als 200 bis 250 Stunden) im Reaktionsgleichgewicht mit der umgebenden Gasphase erfolgt. Zusätzlich lassen die Materialtemperaturen von 490°C die rasche Bildung von Chromspinellen, selbst bei hohem Chromanteil in der Legierung, nicht zu.

Jedoch ist ersichtlich, dass mit steigendem Chromgehalt der Legierung eine deutliche Konzentration von Chrom in der inneren Oxidschicht erkennbar ist. Das Chrom kann mit Eisen und Sauerstoff zu Eisenspinellen sowie Chromoxiden reagieren, welche in der Lage sind, dichte und somit schützende Schichten aufzubauen. Somit ist bei Werkstoffen mit hohen

Chromgehalt (VM12SHC) und längeren Auslagerungszeiten eine abnehmende Korrosionsaktivität zu erwarten.

4.3.7 Werkstoffaufkohlung

Die vorliegenden Werkstoffproben wurden hinsichtlich aufgetretener Aufkohlungsprozesse untersucht. Dazu sind die Proben mit V₂A-Beize angeätzt und anschließend lichtmikroskopisch untersucht worden. Es konnten einzig beim Werkstoff VM12SHC Aufkohlungserscheinungen festgestellt werden.

Die Aufkohlung ist gekennzeichnet durch die Einbindung von Kohlenstoff in der Werkstoffmatrix und die Bildung von Carbiden. Die Bereitstellung des Kohlenstoffs erfolgt durch die Diffusion Kohlenstoff tragender Verbindungen (z.B. CO, CO₂, CH₄) durch die Korrosionsschicht an die Grenzfläche Grundwerkstoff / Deckschicht. Im Weiteren können Legierungselemente wie Chrom, Niob und Wolfram, im Falle des VM12SHC vor allem das Chrom, Karbide bilden. Die Folge ist eine oberflächennahe Verringerung der Duktilität des Werkstoffes, wodurch ein erhöhtes Versagensrisiko des betroffenen Bauteiles entstehen könnte. Dies ist zu erwarten, da die hier diskutierte Aufkohlung (C > 3,5 Atom-%) die Bildung von Carbiden erfordert. Die anderen untersuchten Werkstoffe enthalten nicht genügend Karbidbildner, um einen entsprechend hohen C-Gehalt zu erreichen.

Darüber hinaus wird die Oxidationsbeständigkeit der Legierung maßgeblich beeinflusst. Durch die Abbindung des Chroms in den Carbiden steht es nicht zur Bildung von schützenden Oxidschichten an der Oberfläche zur Verfügung. Die bereits gebildeten Karbide im Inneren der Werkstoffmatrix können wieder selektiv oxidiert werden.

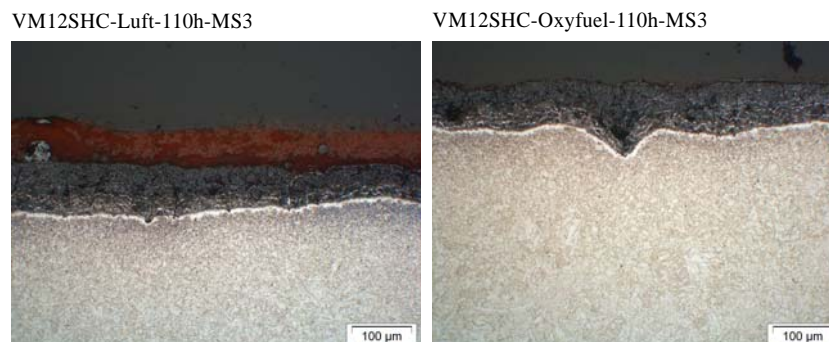


Abbildung 4.16: Geätzte lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC

In der Abbildung 4.16 ist ersichtlich, dass unterhalb der Oxidschicht die Ausbildung einer sehr dünnen, chromverarmten Ferritschicht und im darunter liegenden Werkstoffgefüge der Aufkohlungsprozess in Form eines dunklen Saums begonnen hat. Unter den konventionellen Verbrennungsbedingungen scheint die Werkstoffaufkohlung stärker vorangeschritten zu sein.

4.4 Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse nach Auslagerung im Laborversuchsstand

4.4.1 Werkstoff 16Mo3

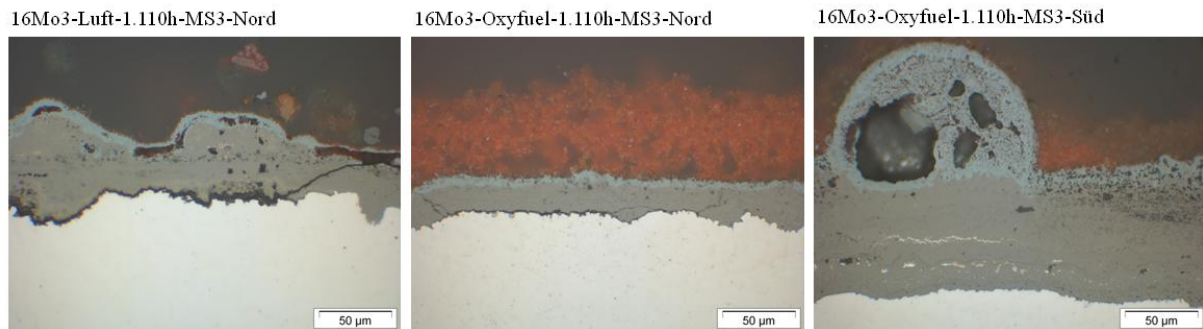


Abbildung 4.17: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 16Mo3

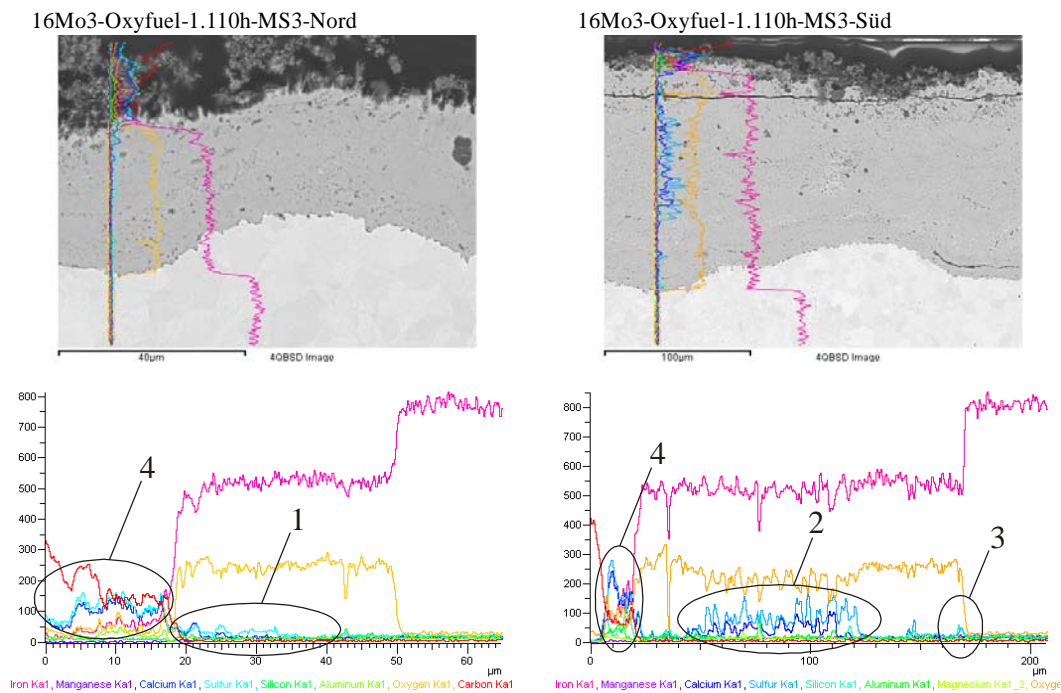


Abbildung 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 16Mo3 (Oxyfuel Nord- und Südseite)

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen unter beiden Betriebsbedingungen poröse Deckschichten sowie locker aufliegende, teils abgeplatzte Asche. Die Hauptbestandteile der deutlich abgrenzbaren Deckschichten sind vermutlich Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4). Eisensulfide (FeS) konnten nicht nachgewiesen werden. Der Schichtdickenvergleich zeigt, dass die Mächtigkeit der unter Luft- und Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Proben vergleichbar ist. Hingegen ist die Schichtdicke auf der Oxyfuel-Südseite der Proben deutlich stärker ausgeprägt als auf der Oxyfuel-Nordseite. Dies ist auf das vorhandene

Aschebett und die darin enthaltenen reaktionsfähigen Bestandteile zurückzuführen und exemplarisch an den REM-Aufnahmen des Werkstoffes 16Mo3 (Abbildung 4.18) dargestellt. Des Weiteren zeigen die REM-Aufnahmen, dass Schwefel unter Oxyfuelbedingungen in die Deckschicht eingebaut wird. Dabei scheint die Einbettung der Werkstoffprobe in das Aschebett die Tiefe der Eindiffusion von Schwefel zu erhöhen (siehe 1 und 2). Auf der Südseite konnte Schwefel bis an den Grundwerkstoff nachgewiesen werden (siehe 3). Darüber hinaus liegt Schwefel auch in den teilweise vorhandenen Ascheschichten vor (siehe 4). In allen Fällen gehen die auftretenden Schwefelpeaks mit Ca-Peaks einher. Dies lässt vermuten, dass Schwefel als CaSO_4 vorliegt. Jedoch ist die Koppelung des Schwefels an Kalzium unter Oxyfuel-Bedingungen geringer ausgeprägt. Hier sind möglicherweise andere Metall-Schwefel-Verbindungen gebildet worden (vergleiche 2 und 4).

4.4.2 Werkstoff 13CrMo4-5

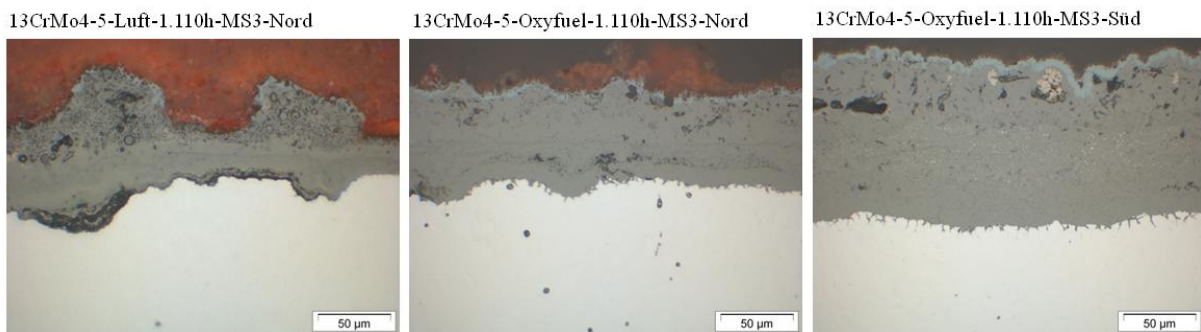


Abbildung 4.19: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 13CrMo4-5

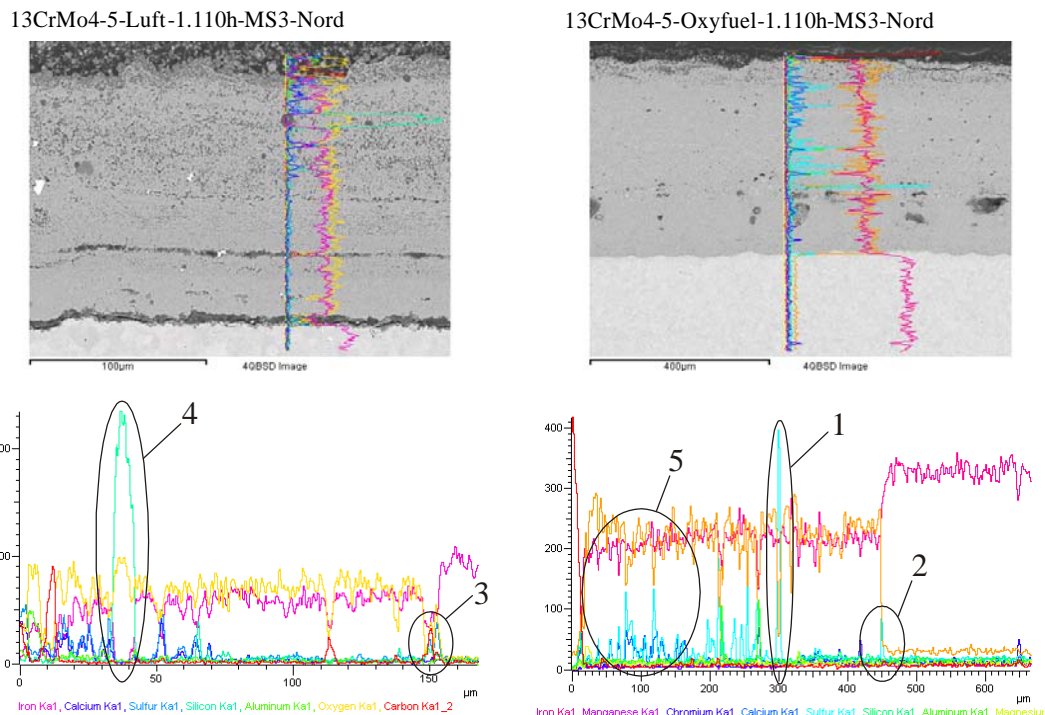


Abbildung 4.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 13CrMo4-5 (Oxyfuel Nordseite)

Die Deckschicht ist unter beiden Betriebsbedingungen durch locker haftende Ascheansätze gekennzeichnet, welche teilweise abgeplatzt sind. Die äußere Korrosionsschicht ist mit vielen kleinen Poren ($< 1 \mu\text{m}$) durchsetzt. Zudem weist die innere Korrosionsschicht unter Oxyfuel-Bedingungen neben den vielen kleinen auch wenige große Poren auf. Des Weiteren ist ersichtlich, dass unter Oxyfuel-Bedingungen sowohl auf der Nord- als auch auf der Südseite das innere Oxidschichtwachstum entlang der Korngrenzen erfolgt.

Die Hauptbestandteile der abgrenzbaren Deckschichten sind wahrscheinlich Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4) sowie erste Fe-Cr-Spinelle, welche auf das vorhandene Chrom im Ausgangswerkstoff zurückzuführen sind. Unter Oxyfuel-Bedingungen erfolgte wahrscheinlich die punktuelle Bildung von Eisensulfid (siehe 1), welche durch die vorhandenen Schwefel-Peaks sowie gleichzeitig konstanten Fe-Anteilen und sinkenden O_2 -Anteilen ersichtlich sind. Der Schichtdickenvergleich zeigt, dass die Mächtigkeit der unter Luft- und Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Proben vergleichbar ist. Hingegen ist die Schichtdicke auf der Oxyfuel-Südseite der Proben deutlich stärker ausgeprägt als auf der Oxyfuel-Nordseite. Dies ist auf das vorhandene Aschebett und die darin enthaltenen reaktionsfähigen Bestandteile zurückzuführen. Eventuell tritt unter diesen Auslagerungsbedingungen eine erhöhte Schwefelaktivität auf.

Die REM-Aufnahmen zeigen bei beiden Betriebsarten Schwefel über den gesamten Bereich der LineScans. Das Vorhandensein von Schwefel bis an die Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht weist auf durchlässige und damit nicht schützende Fe-Cr-Spinelle hin (siehe 2 und 3). Der vorhandene Schwefel ist an den Grenzflächen eingeschlossener Aschepartikel, ersichtlich am hohen Si-Anteil, zu finden (siehe 4). Dabei ist der Schwefel sulfatisch gebunden. Das parallele Vorliegen von Schwefel, Chrom und Eisen sowie das Absinken des Sauerstoffs unter Oxyfuel-Bedingungen weist auf die Bildung von Eisen-Chrom-Sulfid-Verbindungen (CrS_2 , FeS) und vermutlich auch von Eisen-Chrom-Sulfaten ($(\text{Fe,Cr})\text{SO}_4$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) hin (siehe 5).

Die REM-Analyse des Werkstoffes 13CrMo4-5 nach Auslagerung unter Oxyfuel-Bedingungen und vorhandenen Aschedepositionen ist in der Abbildung 4.21 dargestellt.

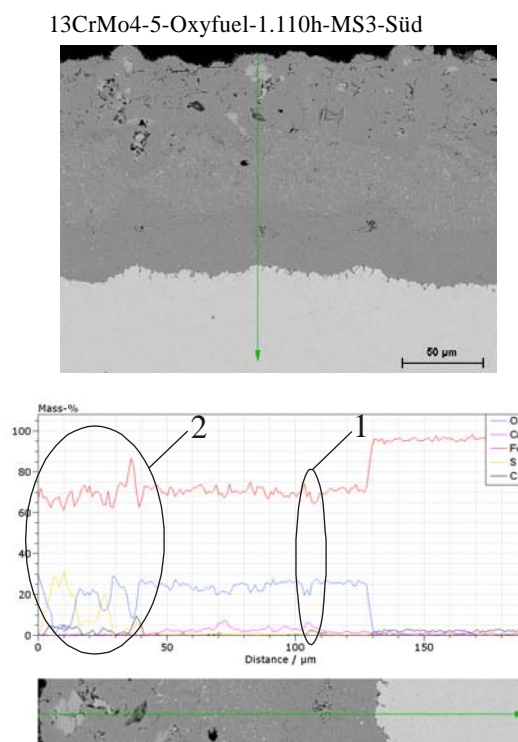


Abbildung 4.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 13CrMo4-5 (Oxyfuel Südseite)

Der Oxidschichtbereich von 45 µm bis zur Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht weist eine homogene und kompakte Struktur auf. Eisen, Chrom und Sauerstoff liegen hier parallel vor, so dass sich die Oxidschicht überwiegend aus Eisenoxiden und eventuell Eisenchromspinell sowie Chromoxiden zusammengesetzt ist. Bei rund 105 µm ist eine Absenkung des Eisen- und Sauerstoffgehaltes ersichtlich, welche mit einem Anstieg des Chrom- und Schwefelgehaltes verbunden ist. Diese Tatsache lässt die Bildung von Eisen-Chrom-Sulfid-Verbindungen (CrS_2 , FeS) und vermutlich auch von Eisen-Chrom-Sulfaten ($(\text{Fe,Cr})\text{SO}_4$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) vermuten (siehe 1). Darüber hinaus wurde im genannten Oxidschichtbereich kaum Schwefel nachgewiesen, was auf eine kompakte und diffusionshemmende Oxidschicht hinweist.

In der Oxidschicht oberhalb von 45 µm bis zur Grenze Rauchgas / Oxidschicht sind einzelne Aschepartikel erkennbar. Es handelt sich bei diesem Bereich um die Reaktionszone zwischen Oxid- und Ascheschicht. Die Reaktionszone ist durch starke Schwankungen der Gehalte an Eisen, Sauerstoff und Schwefel gekennzeichnet. Der Schwefel ist in diesem Bereich vermutlich sulfatisch und sulfidisch gebunden (siehe 2). Chrom liegt in der Reaktionszone nicht vor.

Der vorhandene Kohlenstoff stammt oberhalb der Oxidschicht von der Einbettmasse, innerhalb der Oxidschicht aus unverbranntem Restkohlenstoff des Brennstoffes.

4.4.3 Werkstoff 10CrMo9-10

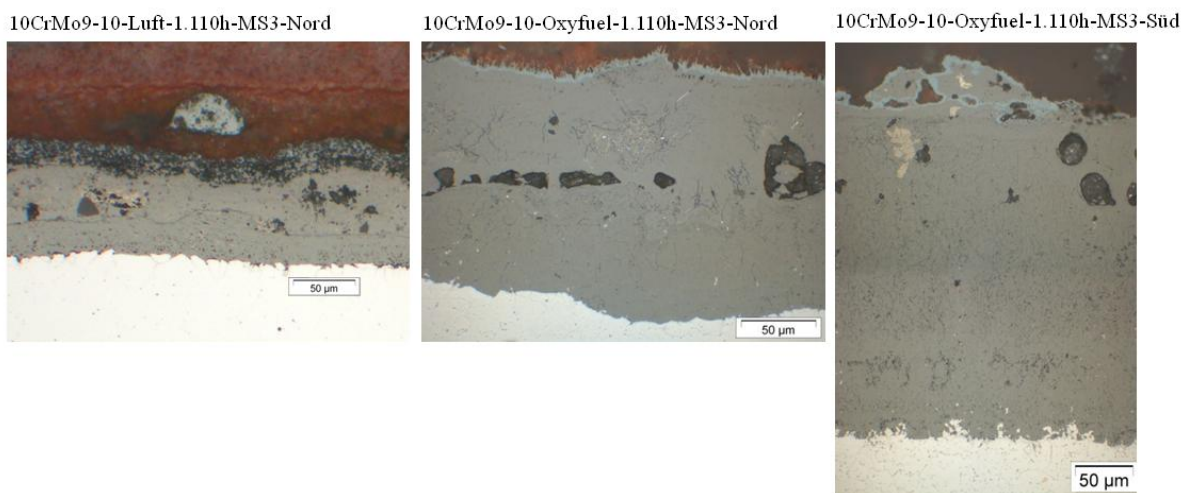


Abbildung 4.22: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 10CrMo9-10

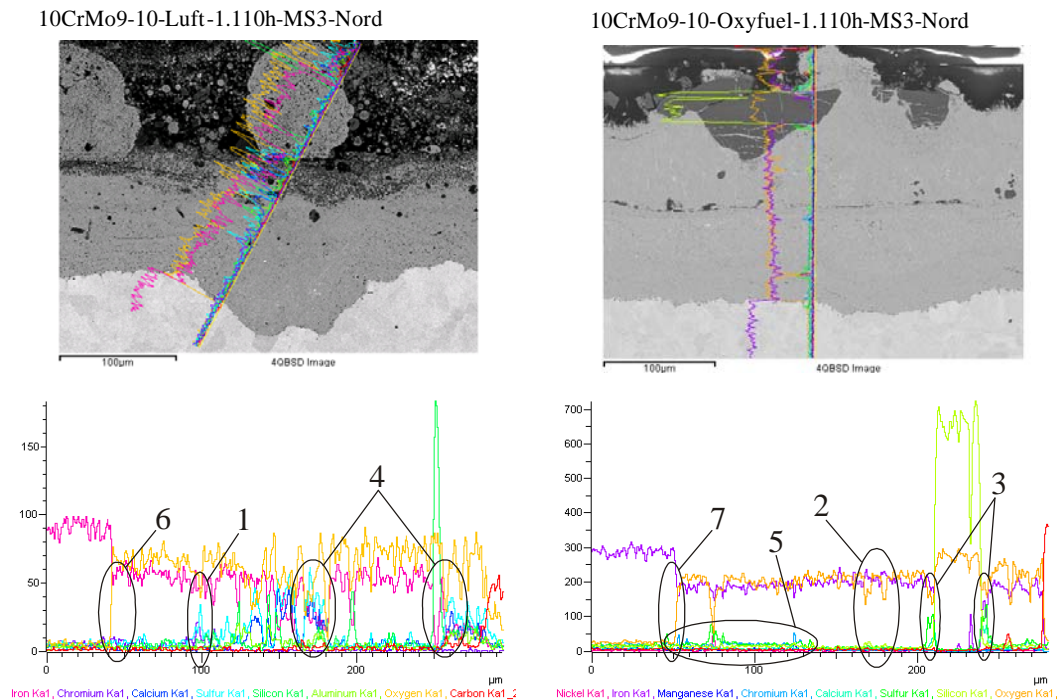


Abbildung 4.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 10CrMo9-10 (Oxyfuel Nordseite)

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung 4.22 lassen erkennen, dass auf den Werkstoffproben nur locker haftende Ascheansätze mit Abplatzungen vorhanden sind. Die darunterliegende Korrosionsschicht ist unter Luft-Bedingungen durch eine Vielzahl kleiner und teils große Poren gekennzeichnet. Hingegen sind in der äußeren Korrosionsschicht unter Oxyfuel-Bedingungen große Poren ersichtlich, während die innere Korrosionszone kaum Poren aufweist. Die Aufnahme der Oxyfuel-Nordseite weist eine Anhäufung der großen Poren an der Grenzfläche zwischen äußerer und innerer Korrosionszone auf. Des Weiteren sind große SiO_2 -Partikel ersichtlich. Die Hauptbestandteile der abgrenzbaren Deckschichten sind vermutlich Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4) sowie wenige Fe-Cr-Spinelle. Das klar ausgeprägte, stängelige Wachstum der Hämatit-Schicht auf der Oxyfuel-Nordseite ist ursächlich in der bestens funktionierenden Gasdiffusion in die Oxidschicht hinein begründet. Hinzu kommt unter beiden Betriebsbedingungen die Vermutung der punktuellen FeS-Bildung innerhalb der Deckschicht (siehe 1 und 2).

Die Betrachtung der Schichtdicken zeigt eine deutlich geringere Mächtigkeit bei der unter Luft-Bedingungen ausgelagerten Probe im Vergleich zu den Oxyfuel-Proben. Des Weiteren ist die Schichtdicke auf der Oxyfuel-Südseite der Proben deutlich stärker ausgeprägt als auf der Oxyfuel-Nordseite. Dies ist auf das vorhandene Aschebett und die darin enthaltenen reaktionsfähigen Bestandteile zurückzuführen.

Unter beiden Betriebsbedingungen erfolgt die Eindiffusion von Schwefel in die Aschebeläge und Oxidschichten (siehe Abbildung 4.23). Dabei ist deutlich die Ausbildung von Schwefelsäuren in Verbindung mit Kalzium in den grenznahen Bereichen um angelagerte Aschepartikel erkennbar (siehe 3 und 4). Im Line-Scan der Oxyfuel-Nordseite ist deutlich eine chromreiche innere Korrosionszone erkennbar (siehe 5). Auch hier sind das parallele Vorliegen von Schwefel, Chrom und Eisen sowie das Absinken des Sauerstoffs unter Oxyfuel-Bedingungen erkennbar, welche auf die Bildung von Eisen-Chrom-Sulfid-Verbindungen (CrS_2 , FeS) und vermutlich auch von Eisen-Chrom-Sulfaten ($(\text{Fe,Cr})\text{SO}_4$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) hinweist (siehe 5). Da Schwefel jedoch bis an die Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht vorliegt kann hier keine dichte und schützende Fe-Cr-Spinellschicht vorhanden sein. Der bis an den Grundwerkstoff vorhandene Schwefel kann sowohl sulfatisch als auch sulfidisch gebunden vorliegen (siehe 6 und 7).

Die Abbildung 4.24 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Werkstoffes 10CrMo9-10 nach Auslagerung unter Oxyfuel-Bedingungen und vorhandenen Aschedepositionen. Die Oxidschicht weist im Bereich von 120 µm bis zur Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht eine homogene Struktur auf. Eisen und Sauerstoff liegen hier parallel vor, so dass sich die Oxidschicht überwiegend aus Eisenoxiden zusammensetzt. Im darüber liegenden Bereich sind einzelne Aschepartikel erkennbar. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Bereich um die Reaktionszone zwischen Oxid- und Ascheschicht. Schwefel liegt bis an die Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht vor, weist deutliche Peaks auf und kann sowohl sulfatisch als auch sulfidisch gebunden sein. Die Ausbildung einer dichten und schützenden Oxidschicht ist somit nicht gegeben. Die Reaktionszone ist mit erhöhten Schwefelanteilen durchsetzt. Das gleichzeitige Fehlen von Sauerstoff in diesem Bereich, weist auf die Bildung von Sulfiden hin. Die Oxidschicht einschließlich der Reaktionszone weist Chrom auf. Da die Chrom-Peaks mit einer Absenkung des Eisengehaltes einhergehen, ist an diesen Stellen möglicherweise vereinzelt Cr_2O_3 gebildet worden. Der vorhandene Kohlenstoff stammt oberhalb der Oxidschicht von der Einbettmasse, innerhalb der Oxidschicht aus unverbranntem Restkohlenstoff des Brennstoffes.

10CrMo9-10-Oxyfuel-1.110h-MS3-Süd

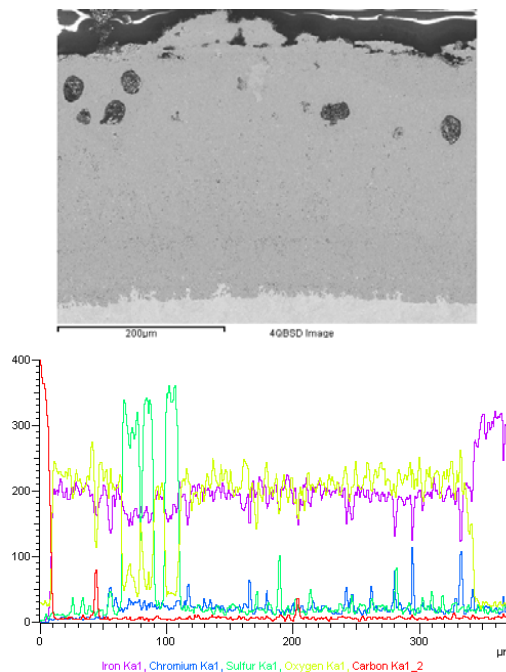


Abbildung 4.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 10CrMo9-10 (Oxyfuel Südseite)

4.4.4 Werkstoff 7CrMoVTiB10-10

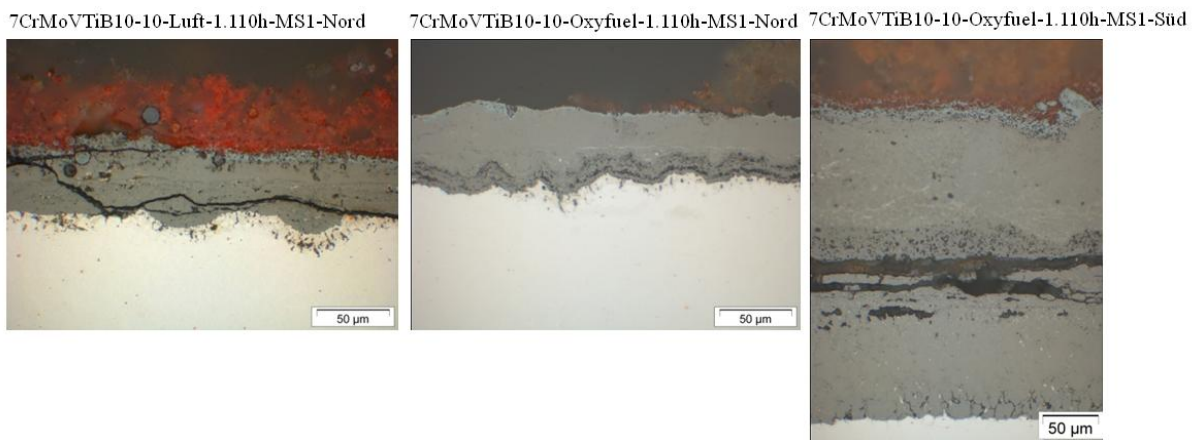


Abbildung 4.25: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes 7CrVTiB10-10

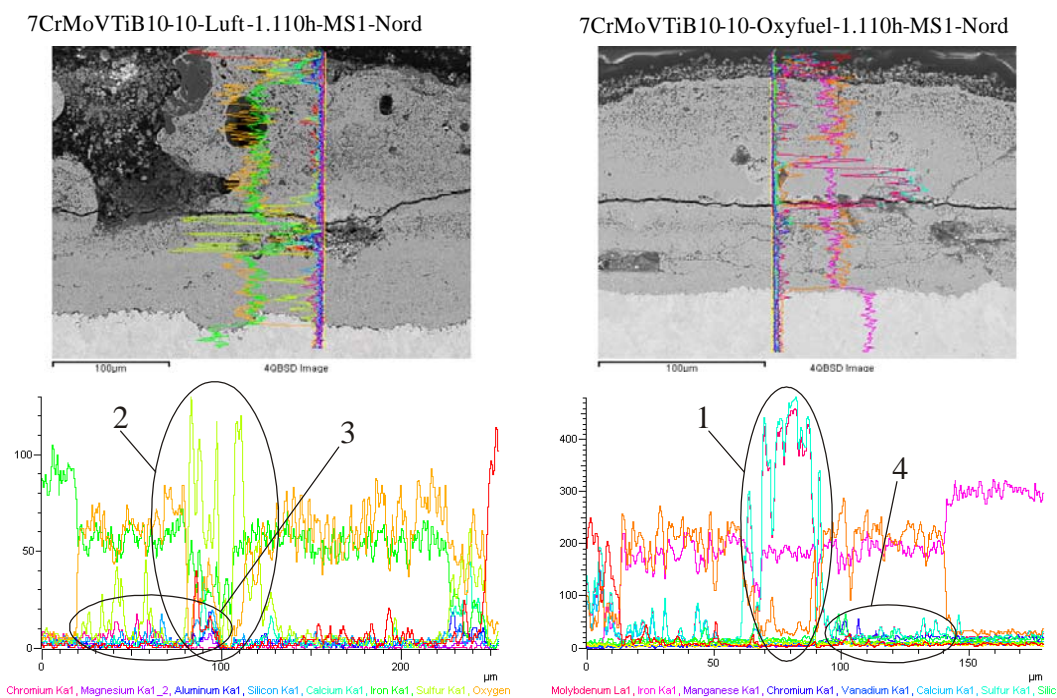


Abbildung 4.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 7CrMoVTiB10-10 (Oxyfuel Nordseite)

Die vorhandenen Ascheansätze auf den Werkstoffproben haften nur locker und sind durch viele Abplatzungen gekennzeichnet. Des Weiteren weist die Oxidschicht eine rissige und mit vielen kleinen Poren durchsetzte Struktur auf. Diese kann jedoch nicht als charakteristisch für die gesamten Werkstoffproben angesehen werden. Die weiteren Werkstoffproben des 7CrMoVTiB10-10 weisen eine den anderen betrachteten Werkstoffen vergleichbare Oxidschichtcharakteristik auf. Die abgrenzbaren Deckschichten bestehen anscheinend aus Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4) sowie Fe-Cr-Spinellen. Die Oxidschichtdicke der unter Luft-Bedingungen ausgelagerten Proben ist im Vergleich zu den unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Proben geringer. Darüber hinaus

ist die Schichtdicke auf der Oxyfuel-Nordseite geringer ausgeprägt als auf der Oxyfuel-Südseite.

Die Abbildung 4.26 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Werkstoffes 7CrVTiB10-10 nach Auslagerung unter konventionellen und Oxyfuel-Bedingungen der Nordseite. Die Ausbildung der über den Umfang verlaufenden Risse hat zur Folge, dass eine deutliche Aufkonzentration von Schwefelanteilen beiderseits des Risses erfolgt ist. Dabei ist unter Oxyfuel-Bedingungen wahrscheinlich FeS gebildet worden. Die Bildung der FeS-Phase liegt in den erhöhten Schwefelanteilen bei gleichzeitig abgesunkenen O_2 -Anteilen und konstanten Fe-Anteilen in dieser Zone begründet (siehe 1). Im Gegensatz dazu sind die Schwefelanteile unter Luft-Bedingungen sulfatisch und sulfidisch gebunden worden. Hier liegen Eisen und Schwefel parallel vor, aber auch deutlich abgesenkte Sauerstoffkonzentrationen, so dass von gebildetem FeS auszugehen ist. Direkt daneben konnte Eisen, Schwefel und Kalzium sowie wenig Sauerstoff nachgewiesen werden, so dass es zur $CaSO_4$ - und FeS-Bildung gekommen sein kann (siehe 2).

Bei der unterhalb des Risses liegenden Oxidschicht handelt es sich unter beiden Betriebsbedingungen um die innere Korrosionsschicht, was an den deutlichen Chromausscheidungen ersichtlich ist. Da in der inneren Korrosionsschicht bis an die Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht Schwefel vorhanden ist, muss von einer nicht dichten und somit nicht schützenden Fe-Cr-Spinellschicht ausgegangen werden (siehe 3 und 4).

Das parallele Vorliegen von Schwefel, Chrom und Eisen sowie das Absinken des Sauerstoffs und die damit verbundene Bildung von Eisen-Chrom-Sulfit-Verbindungen (CrS_2 , FeS) und vermutlich auch von Eisen-Chrom-Sulfaten ($(Fe,Cr)SO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$) tritt bei diesem Werkstoff unter Luft-Bedingungen auf (siehe 3). Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Werkstoffe 13CrMo4-5 und 10CrMo9-10, wo die beschriebenen Phasen nur unter Oxyfuel-Bedingungen vorliegen.

7CrMoVTiB10-10-Oxyfuel-1.110h-MS3-Süd

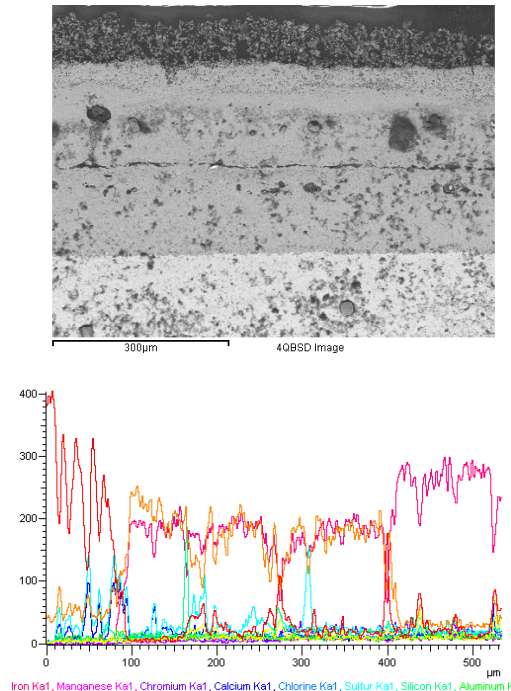


Abbildung 4.27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes 7CrMoVTiB10-10 (Oxyfuel Südseite)

Die REM-Analyse des Werkstoffes 7CrMoVTiB10-10 nach Auslagerung unter Oxyfuel-Bedingungen und vorhandenen Aschedepositionen ist in der Abbildung 4.27 dargestellt.

Auf der Oxyfuel-Südseite ist die Oxidschicht ebenfalls mit einem Riss durchzogen. Beiderseits des Risses liegen deutliche Schwefelkonzentrationen vor. Der in Richtung Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht ersichtliche Schwefel liegt aufgrund des abgesenkten Sauerstoffgehaltes vermutlich als Sulfid vor. Unterhalb des Schwefel-Peaks sind nur noch marginale Schwefelgehalte erkennbar. Gleichzeitig ist Eisen und Chrom vorhanden, so dass hier möglicherweise die Bildung von Fe-Cr-Spinellen erfolgt ist. Dementsprechend stellt die Oxidschicht unterhalb des Risses die innere Oxidschicht und oberhalb des Risses die äußere Oxidschicht dar. Die Spinelle scheinen die Diffusion des Schwefels in Richtung des Grundwerkstoffes zu behindern. In der Oxidschicht oberhalb des Risses liegt Schwefel wahrscheinlich sulfatisch (CaSO_4) und sulfidisch (FeS) gebunden vor. Das Vorhandensein von Kalzium und Silizium im Bereich von 0 bis 200 μm weist auf Reaktionen zwischen der Oxidschicht und der Asche hin, wobei der Bereich von 0 bis 100 μm die Ascheschicht und der Bereich von 100 bis 200 μm die Reaktionszone darstellt.

4.4.5 Werkstoff VM12SHC

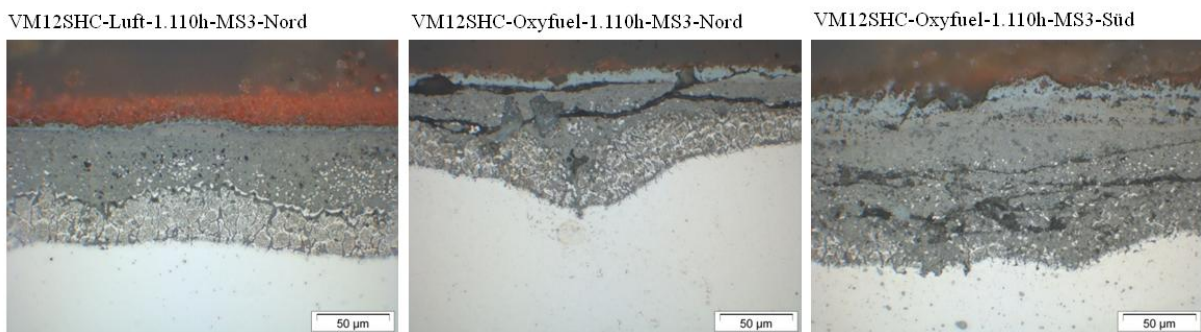


Abbildung 4.28: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC

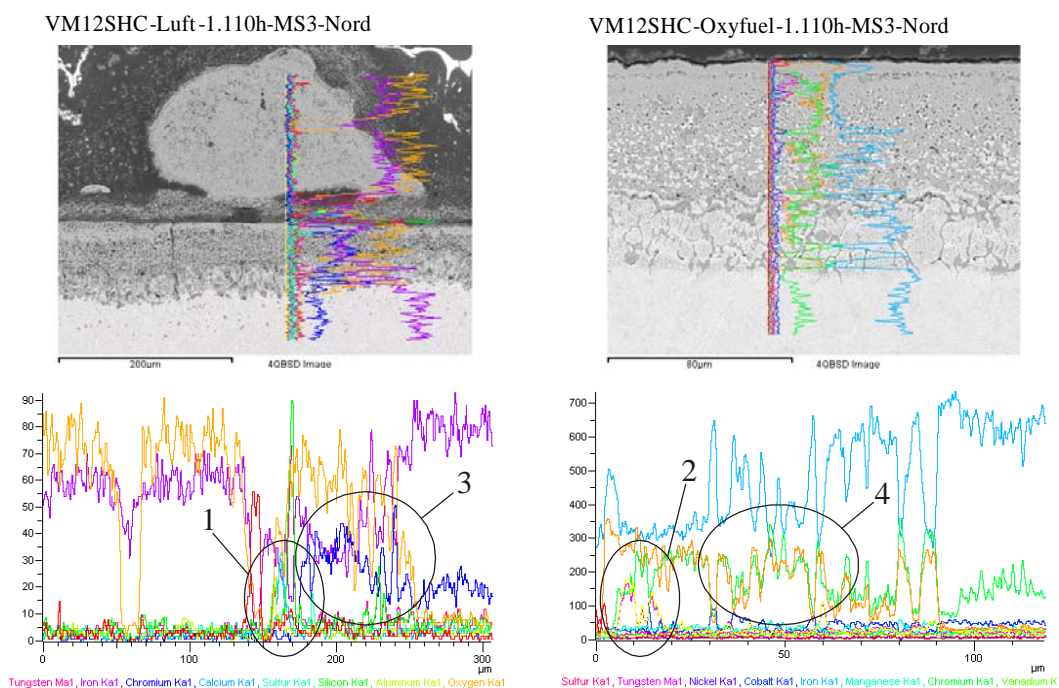


Abbildung 4.29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen inklusive EDX-LineScans des Werkstoffes VM12SHC (Oxyfuel Nordseite)

Die vorhandenen Aschebeläge auf den Werkstoffproben sind locker anhaftend und teilweise abgeplatzt. Unter Luft-Bedingungen hat sich auf den Werkstoffproben eine mit Poren durchsetzte äußere Korrosionsschicht ausgebildet. Die innere Korrosionsschicht ist durch einen Saum aus nichtkorrodierten Restwerkstoff gekennzeichnet, wobei der Grundwerkstoff lokal angegriffen ist. Die unter Oxyfuel-Bedingungen entstandene Oxidschicht weist ebenfalls eine klare Unterteilung in innere und äußere Korrosionsschicht auf. Neben den ebenfalls vorhandenen Poren ist die äußere Korrosionsschicht mit einem starken Rissnetzwerk durchzogen. Dieses reicht auf der Oxyfuel-Südseite bis in die innere Korrosionsschicht. Sowohl auf der Oxyfuel-Nord- als auch auf der Oxyfuel-Südseite ist in der inneren Korrosionsschicht nicht-korrodiertes Restwerkstoff in Form eines Saumes vorhanden. Der Grundwerkstoff zeigt im Gegensatz zu den Luft-Bedingungen lokal stärkeren Korrosionsangriff. Der Aufbau des Saumes entsteht durch die Korrosion entlang der Korngrenzen unter der Bildung von chromreichen Oxiden. Die charakteristische Ausprägung nimmt beim Wechsel von Luft-Atomsphäre zu Oxyfuel-Atmosphäre ab. Zudem verringert sie sich unter Oxyfuel-Atmosphäre von Nord nach Süd. Diese Beobachtung könnte durch die verstärkte Oxidation der chromreichen inselförmigen Grundwerkstoffreste in der Deckschicht unter Oxyfuel-Bedingungen erklärt werden.

Die Hauptbestandteile der Deckschichten sind vermutlich Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4) sowie zunehmend Fe-Cr-Spinelle. Ein Hinweis auf die Bildung einer Sulfidphase konnte nicht gefunden werden. Die Oxidschichtdicke der unter Luft-Bedingungen ausgelagerten Proben ist mit den unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Proben vergleichbar. Das gleiche Bild zeigt sich im Vergleich von Oxyfuel-Nord- und Oxyfuel-Südseite.

Die Werkstoffproben des VM12SHC zeigen unter beiden Betriebsbedingungen eine vergleichbare Bindungscharakteristik des Schwefels. Dieser wird innerhalb der Oxidschicht sulfatisch gebunden (siehe 1 und 2). Dabei können jedoch unter Luft-Bedingungen weitere Phasen vorliegen, da der Bereich 1 eine poröse Lockerschicht darstellt. Es finden sich keine Schwefel-Peaks an der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht, was auf die vermehrte Bildung von Fe-Cr-Spinellen und die damit verbundene passivierende Wirkung hinsichtlich der Schwefeldiffusion zurückzuführen ist. Unter Oxyfuel-Bedingungen ist eine deutliche Fe-Cr-Spinell-Bildung ersichtlich (siehe 3 und 4).

Die REM-Aufnahme unter Luft-Bedingungen zeigt einen angelagerten Aschepartikel oberhalb der oxidischen Deckschicht. Zwischen dem Partikel und der Deckschicht sind keine reaktionsbedingten Wechselwirkungen ersichtlich. Dies lässt die Vermutung zu, dass eine kompakte, nicht reaktive Deckschicht ausgebildet wurde.

In der Abbildung 4.30 ist das Ergebnis der REM-Analyse des unter Oxyfuel-Bedingungen mit Aschedepositionen ausgelagerten Werkstoffes VM12SHC dargestellt. Die Oxidschicht im Bereich von 95 bis 155 μm wird durch Verbindungen der Elemente Eisen, Sauerstoff und Chrom dominiert und ist durch stark schwankende Gehalte der einzelnen Elemente gekennzeichnet. Es handelt sich hierbei um die innere Oxidschicht. Darüber hinaus tritt in diesem Bereich auch Schwefel auf. Vermutlich erfolgt die Bildung von Eisen-Chrom-Sulfit-Verbindungen (CrS_2 , FeS), von Eisen-Chrom-Sulfaten ($(\text{Fe,Cr})\text{SO}_4$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) und Fe-Cr-Spinellen. Der bis an den Grundwerkstoff vorliegende Schwefel weist auf die Bildung einer undichten, nicht schützenden Oxidschicht hin. Des Weiteren liegen Eisen und Chrom in Form von Restwerkstoff vor. Die äußere Oxidschicht verfügt über ein Rissnetzwerk und ist durch einen abnehmenden Eisen- und Sauerstoffgehalt sowie dem Vorliegen der Elemente Kalzium, Schwefel und Silizium gekennzeichnet. Die Vielzahl der Elemente und ihr schwankender Gehalt weisen auf ausgeprägte Reaktionen zwischen Oxid- und Ascheschicht hin.

VM12SHC-Oxyfuel-1.110h-MS3-Süd

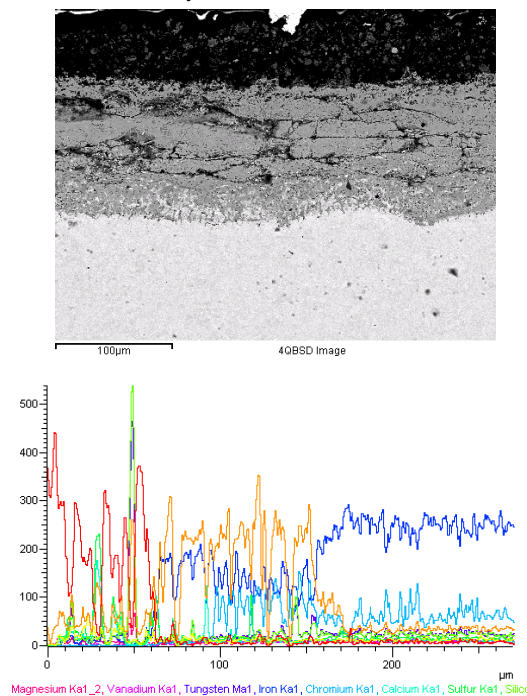


Abbildung 4.30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX-LineScans des Werkstoffs VM12 SHC (Oxyfuel Südseite)

4.4.6 Fazit der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit

Zusammenfassend ist feststellbar, dass in den vorhandenen Oxidschichten der Proben nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit eine Kompaktierung stattgefunden hat. Sie weisen gegenüber den Proben nach 110 Stunden Auslagerungszeit weniger Poren auf. Jedoch sind, beispielsweise beim Werkstoff 7CrMoVTiB10-10, teils lange Risse ausgebildet worden, welche bei längeren Auslagerungszeiten vermutlich zu Abplatzungen führen würden. Darüber hinaus begünstigen die Risse den Transport korrosionsrelevanter Gase in Richtung des Grundmaterials. Die Anwesenheit von Asche führt zur Ausbildung dickerer Oxidschichten. Ursache sind Reaktionen zwischen den gebildeten Oxidschichten und den angelagerten Aschepartikeln. Möglicherweise findet dabei ein verstärkter Korrosionsangriff durch Schwefel statt. Dementsprechend können die Wechselwirkungen der Asche mit den Oxidschichten sowie die Porosität der Oxidschicht als störend für die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht angesehen werden.

Die erwartete abnehmende Korrosionsaktivität bei steigendem Chromgehalt in den Legierungen und größeren Auslagerungszeiten durch die Bildung einer schützenden Eisen-Chrom-Spinellschicht ist aufgrund der geringen Auslagerungstemperatur von 490°C nicht eingetreten.

4.4.7 Werkstoffaufkohlung

Die Untersuchung der Werkstoffe hinsichtlich ihres Aufkohlungsverhaltens zeigt nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit einzig am Werkstoff VM12SHC Aufkohlung. Dabei ist in der Abbildung 4.31 ersichtlich, dass unterhalb der Oxidschicht eine sehr dünne chromverarmte Ferritschicht (ca. 2-3 μm) ausgebildet wurde. Im darunter liegenden Werkstoffgefüge ist die Aufkohlung in Form eines dunklen Saums (ca. 10 μm) sowohl bei der Auslagerung im Aschebett als auch unter Gaseinfluss deutlich sichtbar. Die Aufkohlungstiefe hat gegenüber den Proben nach 110 Stunden Auslagerungszeit unter allen Betriebsbedingungen zugenommen.

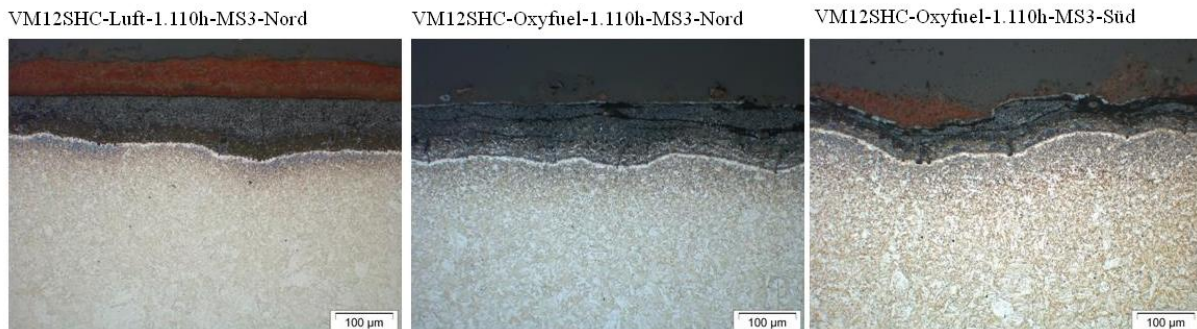


Abbildung 4.31: Geätzte lichtmikroskopische Aufnahmen des Werkstoffes VM12SHC

4.5 EBSD/EDS-Analysen ausgewählter Werkstoffproben nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit

An den unter Oxyfuel-Bedingungen ausgelagerten Proben der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC wurden bei der Firma Bruker Nano GmbH EBSD/EDS-Analysen durchgeführt. Im Folgenden werden die Analysenergebnisse dargestellt.

4.5.1 EBSD/EDS-Analysen am Werkstoff 16Mo3

Oxyfuel Nordseite

In der Abbildung 4.32 sind Struktur und Gefüge der Oxidschicht und des Grundwerkstoffes 16Mo3 nach der Auslagerung unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ersichtlich. Der Werkstoff weist eine dichte Struktur mit kompakten Einzelkörnern auf. Die Oxidschicht besteht aus sechs Einzelschichten, welche mit Gaseinschlüssen sowie mit nicht detektierbaren, also wahrscheinlich amorphen oder nanokristallinen Bestandteilen (schwarze Bereiche) durchzogen sind. In Richtung des Grundwerkstoffes erfolgt eine zunehmende Verdichtung der Schichten. Die innerste Einzelschicht besteht vollständig aus amorphen oder nanokristallinen Phasen beziehungsweise ist durch Abschattungseffekte aufgrund des Präparationsprozesses als dunkler Saum erkennbar. Die beiden äußeren Einzelschichten sind durch ein stängeliges Kornwachstum, alle weiteren Einzelschichten durch ein kompaktes Kornwachstum gekennzeichnet. Oberhalb der Oxidschicht sind Aschedepositionen von der Auslagerung in der Technikumanlage erkennbar.

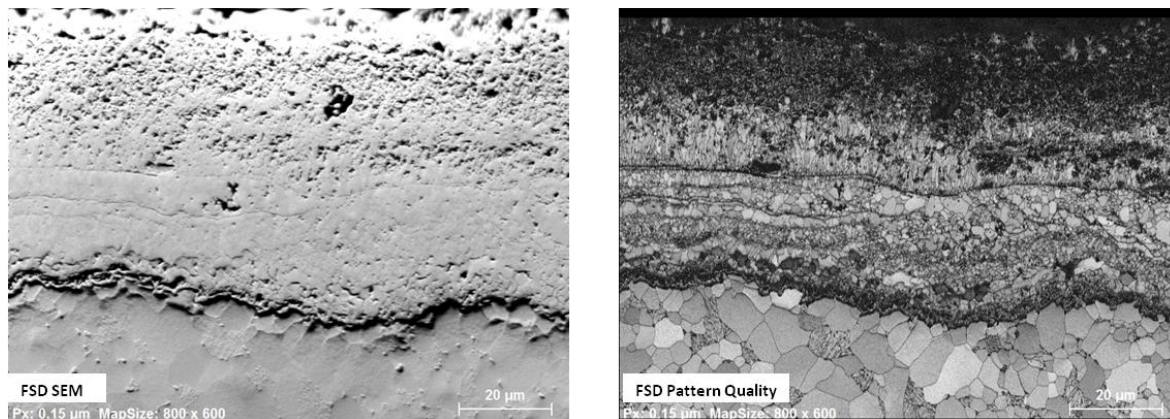


Abbildung 4.32: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

In der Tabelle 4.3 sind die analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht und dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3 zusammengestellt. Des Weiteren zeigt die Abbildung 4.33 auf, zu welcher Phase der jeweilige Kristallit gehört (räumliche Massenverteilung). Die farbliche Zuordnung der Phasenanteile kann der Tabelle 4.3 entnommen werden. Entgegen der Vermutung bei den licht- und rasterlektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass die Oxidschicht aus voneinander abgrenzbaren Hämatit- und Magnetitphasen besteht, setzt sie sich im Wesentlichen aus der Magnetitphase zusammen. Hämatit und Troilit sind nur in geringen Mengen enthalten, wobei der Hämatit vermutlich aus der angelagerten Asche stammt. Des Weiteren liegt in der Oxidschicht Resteisen (Ferrit-Phase) aus dem Grundwerkstoff vor. Da Schwefel nicht in Form kristalliner Phasen nachweisbar ist, liegt der Schwefel vermutlich amorph vor. In diesem Fall ist der Schwefel als mobil anzusehen und kann durch die Oxidschicht diffundieren. Chromit konnte nicht nachgewiesen werden, da es kein Legierungsbestandteil des Grundwerkstoffes ist. Hingegen ist der Ferrit-Anteil vor allem im Grundwerkstoff ersichtlich. Der Anteil nicht bestimmbarer Phasen in der Oxidschicht, zu denen neben amorphen Glasphasen auch nanokristalline Phasen und Gaseinschlüsse gehören, beträgt rund 44%. Sie sind über die gesamte Oxidschichtdicke vorhanden. Dieser Anteil deutet darauf hin, dass die Oxidschicht sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Lokal ist die Stöchiometrie zur Kristallbildung zwar vorhanden, aber eine globale Kristallisierung erfolgt nicht. Der dunkle Saum an der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht ist auf einen erhöhten Anteil amorpher und nanokristalliner Phasen zurückzuführen beziehungsweise durch Abschattungseffekte aufgrund des Präparationsprozesses als dunkler Saum erkennbar.

Phase	Gemessene Phasenanteile [%]	Normierte Phasenanteile [%]
Magnetit (grün)	29,4	52,3
Hämatit (blau)	1,44	2,56
Troilit (orange)	0,203	0,362
Ferrit (rot)	25,2	44,8
Chromit (gelb)	0,0	0,0
Nicht bestimmbar (schwarz)	43,8	--

Tabelle 4.3: Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

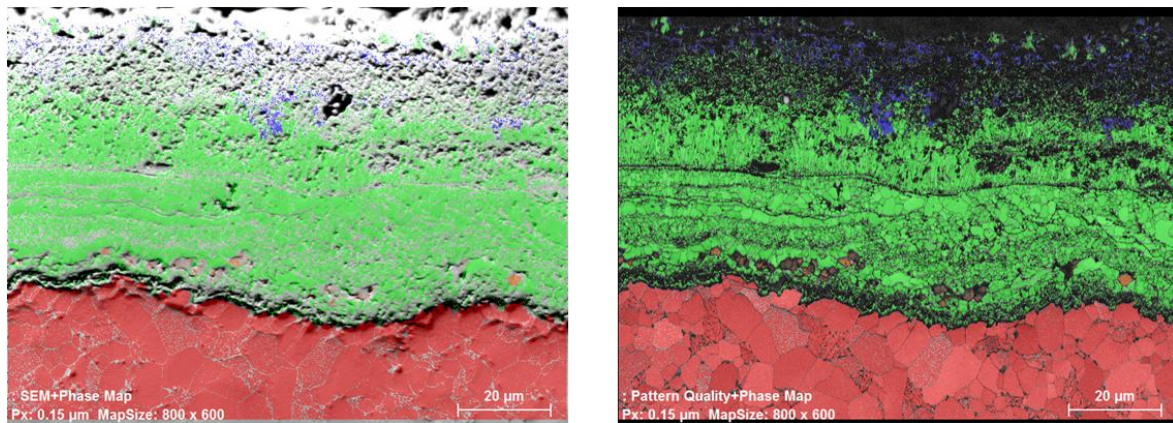


Abbildung 4.33: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

In der Abbildung 4.34 bis Abbildung 4.36 sind die Kornausrichtungen und -größen bezüglich der x-, y- und z-Richtung für die Oxidschicht und den Grundwerkstoff ersichtlich. Dabei sind im Grundwerkstoff feinkörnige Ferrite mit unterschiedlicher Ausrichtung erkennbar. Direkt oberhalb des Grundwerkstoffes liegt ein nanokristallines oder amorphes Band der Oxidschicht. Die Körner des Grundwerkstoffes sowie der sich anschließenden Oxidschicht weisen eine regellose Textur auf. Insgesamt weist die Oxidschicht 6 Einzelschichten auf. Während die unteren Schichten aus elliptischen Körnern bestehen, ist in den beiden oberen Schichten stängeliges Kornwachstum sichtbar. Vermutlich bewirkt die fehlende Ascheschicht eine Keimbildung in Richtung der Gasphase und damit verbunden ein gerichtetes Kornwachstum, welches zur Ausbildung der Stangenform führt. Dieses Wachstum wird als epitaktisches Schichtwachstum bezeichnet. Darüber hinaus können Diffusionsvorgänge das Aufwachsen der Stangenform hervorrufen.

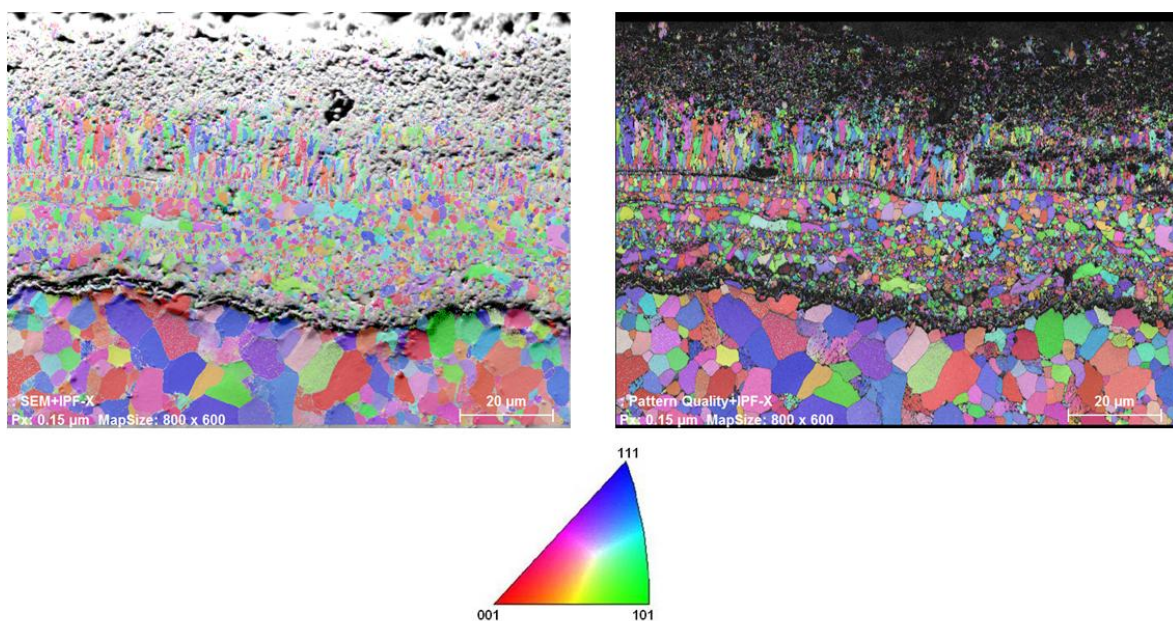


Abbildung 4.34: Kornausrichtung bezüglich der x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

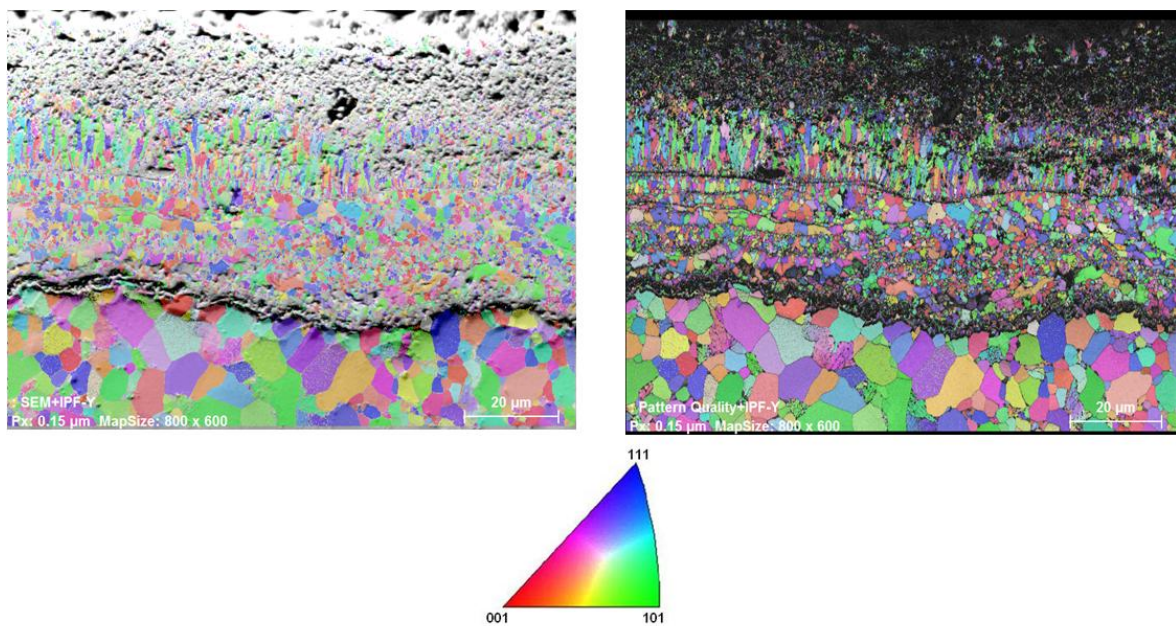


Abbildung 4.35: Kornausrichtung bezüglich der y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

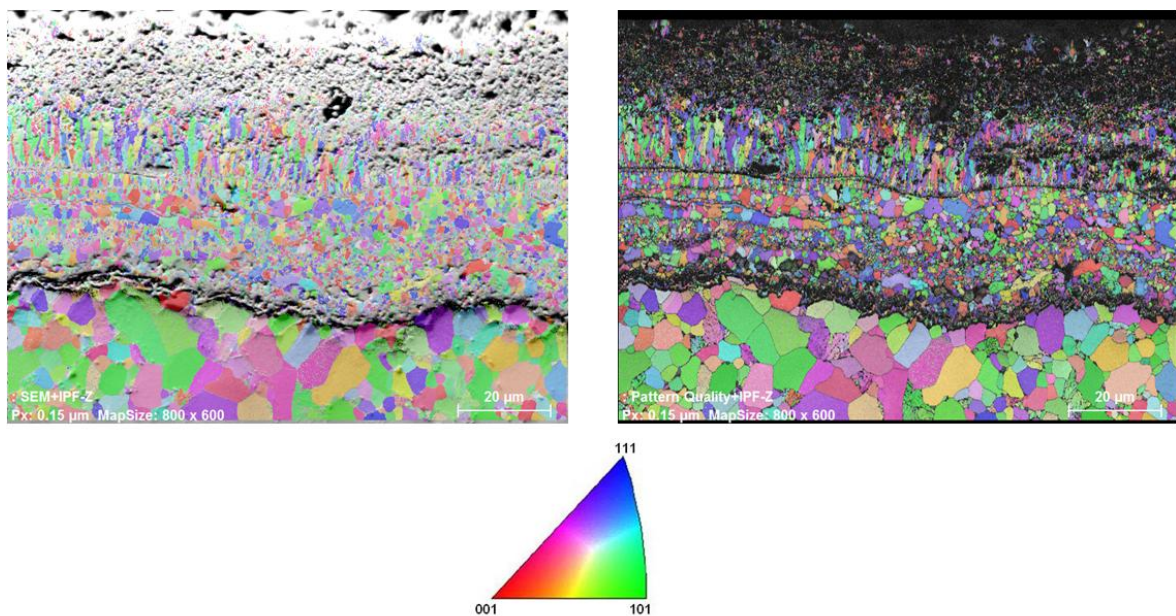


Abbildung 4.36: Kornausrichtung bezüglich der z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

Oxyfuel Südseite

Die Abbildung 4.37 zeigt Struktur und Gefüge des Werkstoffes 16Mo3 sowie der aufgewachsenen Oxid- und Ascheschicht nach Auslagerung unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite). Der Grundwerkstoff hat eine dichte Struktur. Die Oxidschicht ist im Gegensatz zur Oxidschicht der Nordseite durch eine deutlich dichtere Struktur gekennzeichnet. Eventuell liegen hier ausgeprägte Glasphasen vor. Der dunkle Saum an der Grenzfläche Grundwerkstoff /

Oxidschicht besteht ebenfalls aus amorphen oder nanokristallinen Phasen beziehungsweise ist durch den Präparationsprozess und die damit verbundenen Abschattungseffekte als solcher ersichtlich. Die erkennbaren Körnungen in der Nähe des Grundwerkstoffes sind kompakter Natur. In Richtung der Gasseite ist wiederum stängeliges Kornwachstum festzustellen.

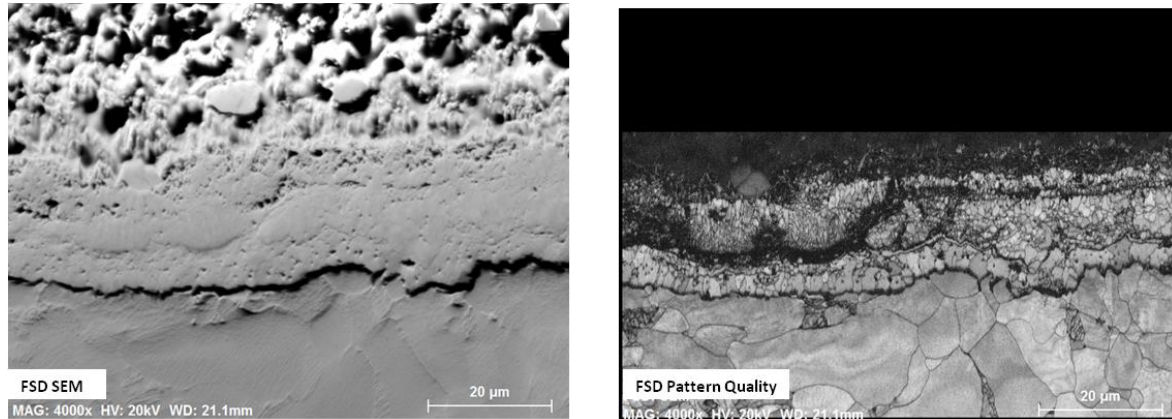


Abbildung 4.37: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

In der Oxidschicht der Südseite bildet ebenfalls Magnetit den Hauptbestandteil. Hämatit ist wiederum nur im Bereich der angelagerten Asche erkennbar. Das deutet auf ausreichend hohe Sauerstoffgehalte hin, so dass SO_2 nicht in Sauerstoff und Schwefel zerfallen kann. Somit kann Schwefel nur aus der Reaktion von CaSO_4 und Fe_3O_4 stammen. Troilit liegt in der Oxidschicht nicht in kristalliner Form vor. Infolgedessen muss der Schwefel als amorphe, mobile Phase vorhanden sein und steht für Korrosionsprozesse zur Verfügung. Der Gesamtanteil amorpher, nanokristalliner Phasen beziehungsweise von Gaseinschlüssen beträgt 37,8%. Dieser Anteil deutet darauf hin, dass die Oxidschicht sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Lokal ist die Stöchiometrie zur Kristallbildung zwar vorhanden, aber eine globale Kristallisierung erfolgt nicht.

Im Gegensatz zur Nordseite ist ein deutlich sichtbares amorphes Band in der Oxidschicht vorhanden. Möglicherweise treten hier durch das Vorhandensein des Aschebettes vermehrt Reaktionen zwischen Oxidschicht und Aschebett, die mit der Bildung amorpher Bestandteile und einer Verdichtung der Oxidschicht einher gehen, auf. Da Chrom kein Legierungsbestandteil des Werkstoffes 16Mo3 ist, können in der Oxidschicht keine gebildeten Chromphasen nachgewiesen werden. Der Ferrit bildet den Grundwerkstoff. Die vorgenannten Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle 4.4 und in der Abbildung 4.38 visualisiert. Die farbliche Zuordnung der Phasenanteile kann der Tabelle 4.4 entnommen werden.

Phase	Gemessene Phasenanteile [%]	Normierte Phasenanteile [%]
Magnetit (grün)	19,9	32,00
Hämatit (blau)	1,12	1,81
Troilit (orange)	0,0	0,0
Ferrit (rot)	41,2	66,2
Chromit (gelb)	0,0	0,0
Nicht bestimmbar (schwarz)	37,8	--

Tabelle 4.4: Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

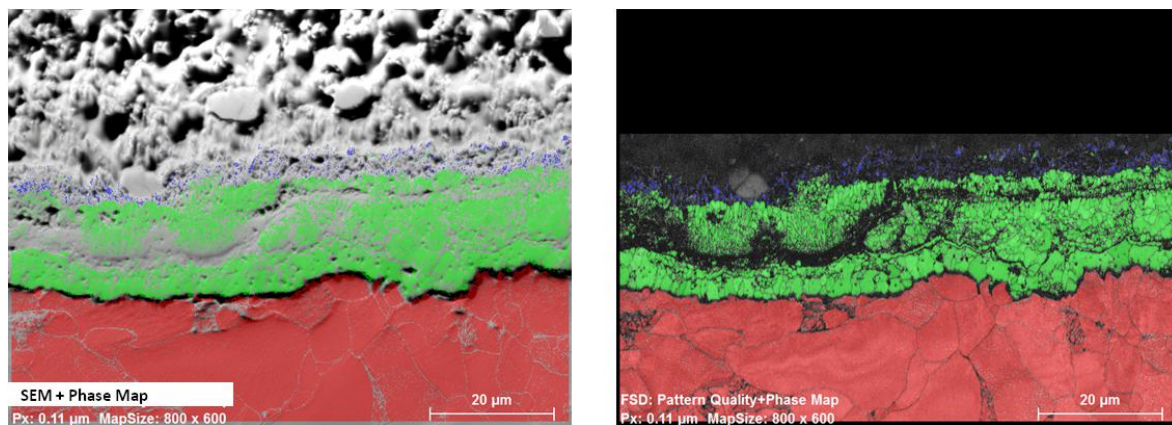


Abbildung 4.38: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

In der Abbildung 4.39 bis Abbildung 4.41 sind die Kornausrichtungen und -größen bezüglich der x-, y- und z-Richtung für die Oxidschicht und den Grundwerkstoff ersichtlich. Der Grundwerkstoff weist eine leicht vergrößerte Körnung gegenüber der zuvor beschriebenen Werkstoffprobe auf und ist durch eine schwache 111-Textur parallel zur x-Richtung gekennzeichnet. Die Oxidschicht setzt sich aus vier Einzelschichten zusammen. Auf die auf dem Grundwerkstoff aufliegende Einzelschicht aus amorphen oder nanokristallinen Phasen folgt eine Schicht mit kompakter, elliptischer Kornstruktur. Die Körner der Oxidschicht weisen eine schwache 111-Textur parallel zur x-Richtung auf. Sie sind im Gegensatz zur Nordseite von größerer Ausprägung. Die äußere Einzelschicht weist ebenfalls ein stängeliges Kornwachstum auf, wobei die Körner kürzer als auf der Nord-Seite sind. Des Weiteren ist diese Schicht durch zahlreiche Unterbrechungen gekennzeichnet. Vermutlich sind die Reaktionen der Oxidschicht mit aufgelagerten Aschepartikeln sowie ablaufende Diffusionsvorgänge für diese Formbildung verantwortlich.

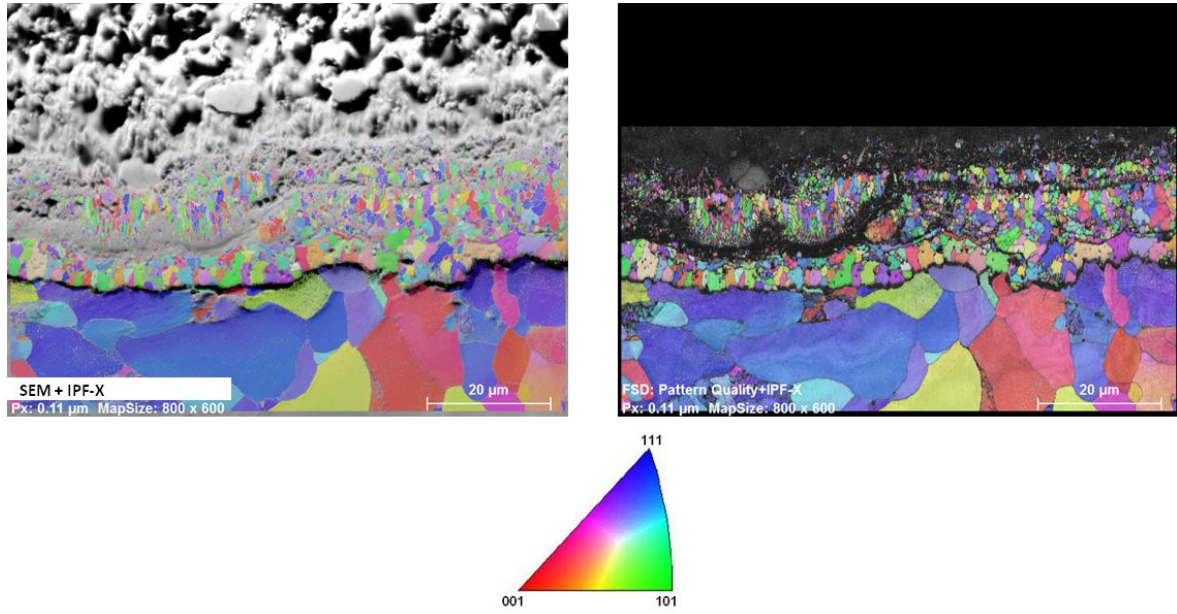


Abbildung 4.39: Kornausrichtung bezüglich der x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

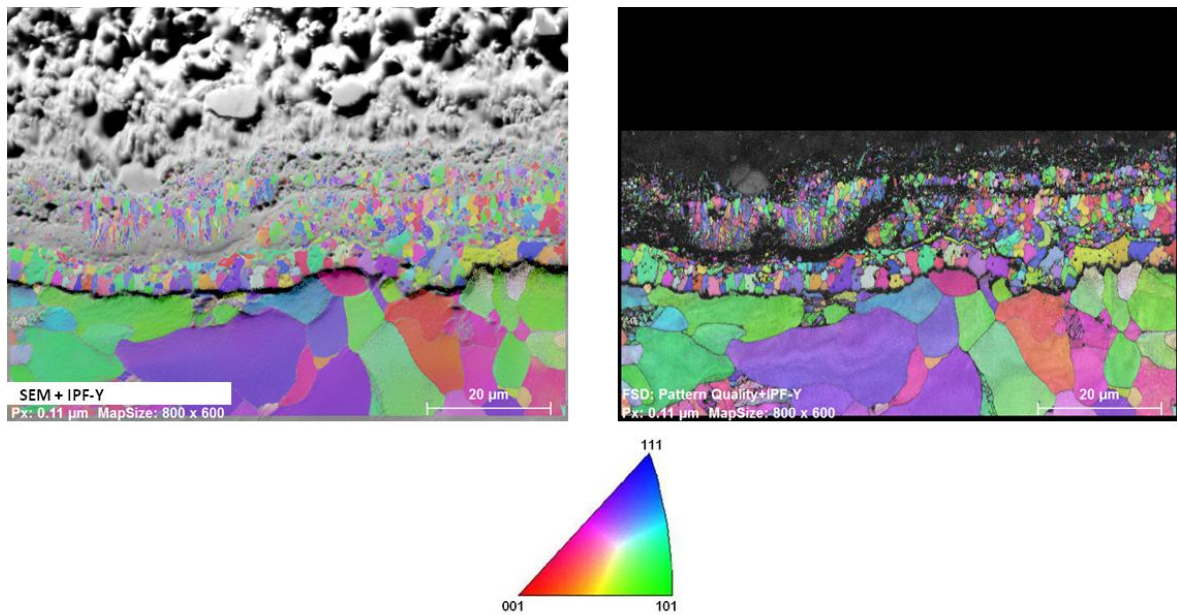


Abbildung 4.40: Kornausrichtung bezüglich der y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

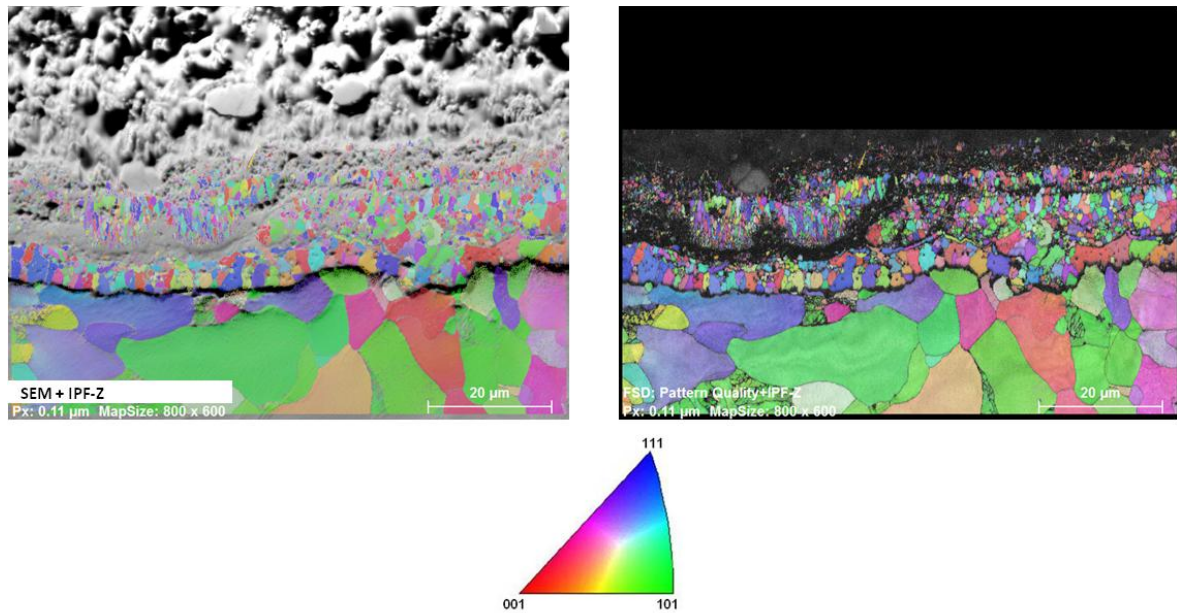


Abbildung 4.41: Kornausrichtung bezüglich der z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe 16Mo3

4.5.2 EBSD/EDS-Analysen am Werkstoff VM12SHC

Oxyfuel Nordseite

Die Struktur und das Gefüge der Oxid- und Ascheschicht sowie des Grundwerkstoffes VM12SHC nach der Auslagerung unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) sind in der Abbildung 4.42 dargestellt. Der Werkstoff zeigt eine dichte Struktur mit vielen kleinen, kompakten Körnern ($\leq 2 \mu\text{m}$). In der Randzone des Werkstoffes sind größere Körner ($\leq 5 \mu\text{m}$) ersichtlich. Die anschließende Oxidschicht ist durch drei Einzelschichten gekennzeichnet. Oberhalb des Grundwerkstoffes ist ein dunkler Saum, welcher aus amorphen und nanokristallinen Phasen besteht, ersichtlich. Darüber hinaus kann dieser Saum durch Abschattungseffekte aufgrund des Präparationsprozesses ersichtlich sein. Die weiteren Einzelschichten sind mit Gaseinschlüssen sowie amorphen und nanokristallinen Bestandteilen (schwarze Bereiche) durchzogen. Die Oxidschicht besteht aus einer Vielzahl von Körnern mit einer Größe $< 2 \mu\text{m}$.

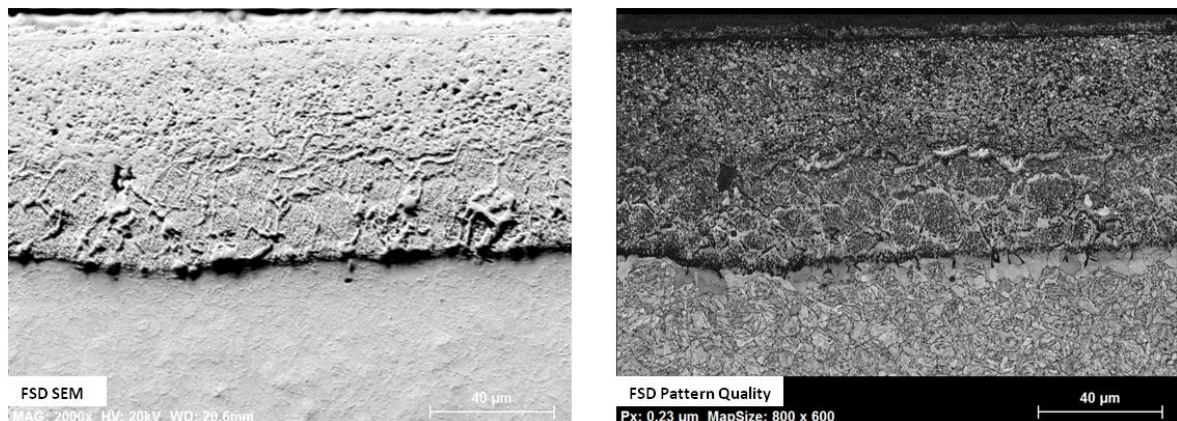


Abbildung 4.42: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

In der Tabelle 4.5 sind die analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht und dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC zusammengestellt. Des Weiteren zeigt die Abbildung 4.43 auf, zu welcher Phase der jeweilige Kristallit gehört (räumliche Massenverteilung). Die farbliche Zuordnung der Phasenanteile kann der Tabelle 4.5 entnommen werden. Das Grundmaterial besteht überwiegend aus Ferrit-Phase. In der oberhalb des dunklen Saumes liegenden Einzelschicht der Oxidschicht ist eine Reaktionszone mit Restmaterial des Grundwerkstoffes ersichtlich. Hier liegen deutlich Ferrit-Phasen vor. Des Weiteren sind in der Reaktionszone Phasen aus Magnetit und Chromit vorhanden. Die darüber liegende dritte Einzelschicht der Oxidschicht besteht überwiegend aus Phasen von Magnetit, Chromit und vereinzelt aus Hämatit. Das Vorhandensein von Chromit in der Reaktionszone und der oberen Einzelschicht der Oxidschicht lässt vermuten, dass der erfolgte Materialabtrag der Oxidschichtdicke (ca. 70 µm) entspricht. In der vorhandenen Ascheschicht, aus der Auslagerung in der Technikumanlage, sind Hämatit-Phasen ersichtlich. Circa 50% der Phasenanteile waren nicht bestimmbar. Sie bestehen aus amorphen, nanokristallinen Phasen oder aus Gaseinschlüssen. Dieser Anteil deutet darauf hin, dass sich die Oxidschicht nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Lokal ist die Stöchiometrie zur Kristallbildung zwar vorhanden, aber eine globale Kristallisierung erfolgt nicht.

Phase	Gemessene Phasenanteile [%]	Normierte Phasenanteile [%]
Magnetit (grün)	6,93	13,9
Hämatit (blau)	0,953	1,91
Troilit (orange)	0,0	0,0
Ferrit (rot)	32,9	65,9
Chromit (gelb)	9,17	18,3
Nicht bestimmbar (schwarz)	50,0	--

Tabelle 4.5: Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

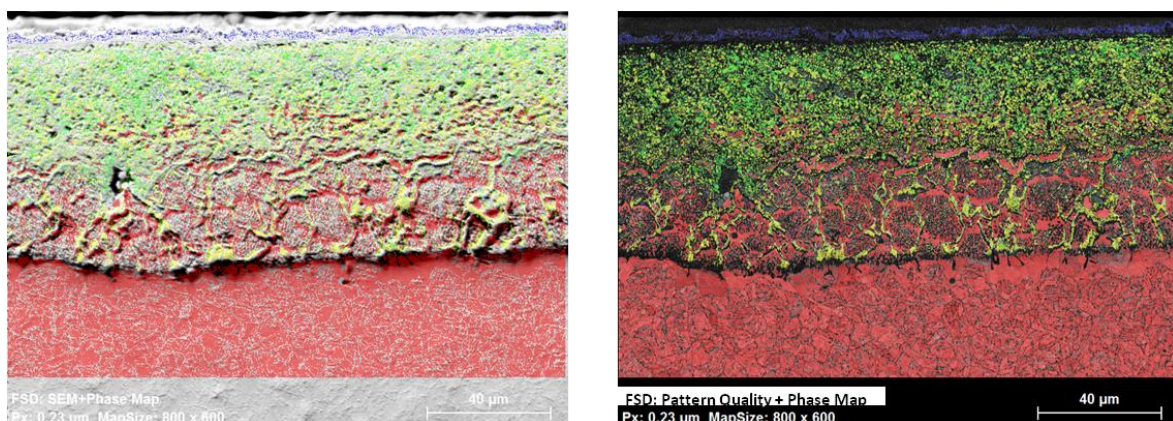


Abbildung 4.43: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

In der Abbildung 4.44 bis Abbildung 4.46 sind die Kornausrichtungen und -größen bezüglich der x-, y- und z-Richtung für die Oxidschicht und den Grundwerkstoff ersichtlich. Der Grundwerkstoff weist eine kompakte, elliptische Körnung mit einer Vielzahl kleiner Körner ($\leq 2 \mu\text{m}$) auf. Die direkt auf dem Grundwerkstoff aufliegende erste Einzelschicht der Oxidschicht ist ein dunkler Saum aus amorphen oder nanokristallinen Phasenanteilen. Darüber hinaus kann der Saum aufgrund der bereits erwähnten Abschattungseffekte sichtbar sein. Die Körner des Grundwerkstoffes und der darüber befindlichen Oxidschicht weisen eine regellose Textur auf, sind jedoch durch ein orientiertes Aufwachsen gekennzeichnet. In der obersten Einzelschicht der Oxidschicht sind kleine, elliptische Körner vorhanden. Ein stängeliges Kornwachstum, wie in der aufgewachsenen Oxidschicht des Werkstoffes 16Mo3, ist nicht feststellbar. Scheinbar behindert die vorhandene Ascheschicht eine entsprechende Keimbildung und ein gerichtetes Kornwachstum.

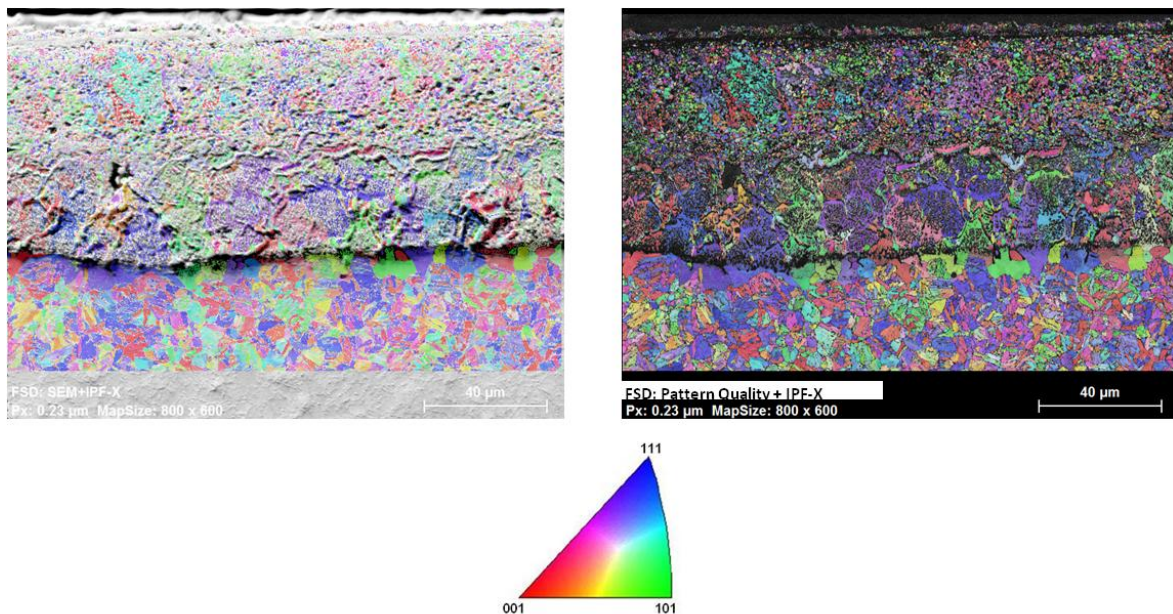


Abbildung 4.44: Kornausrichtung in x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

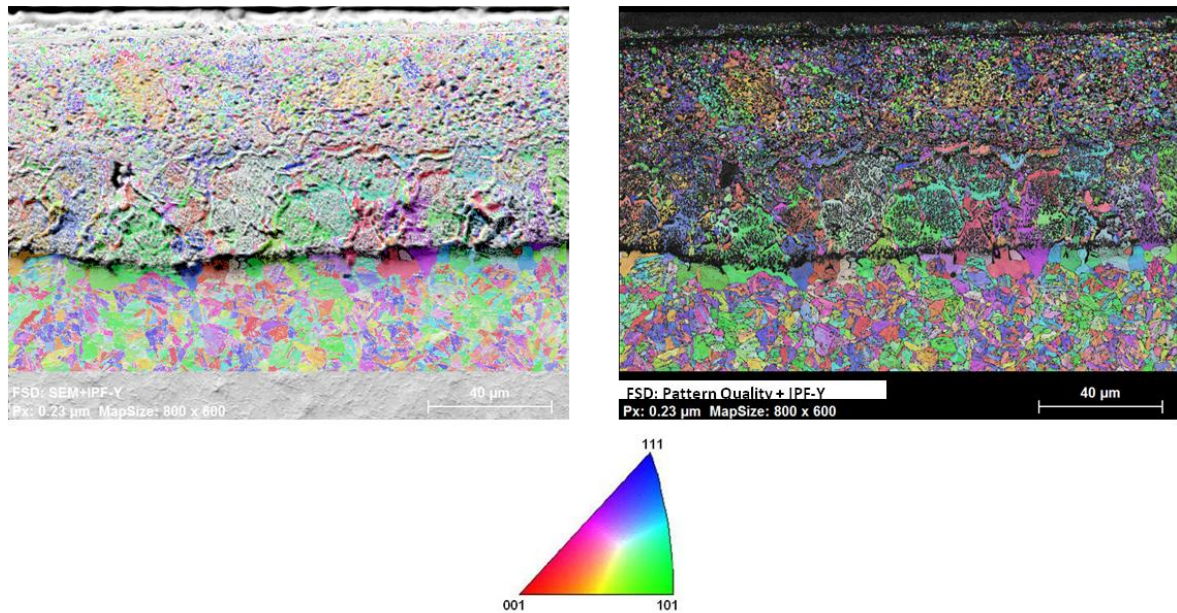


Abbildung 4.45: Kornausrichtung in y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

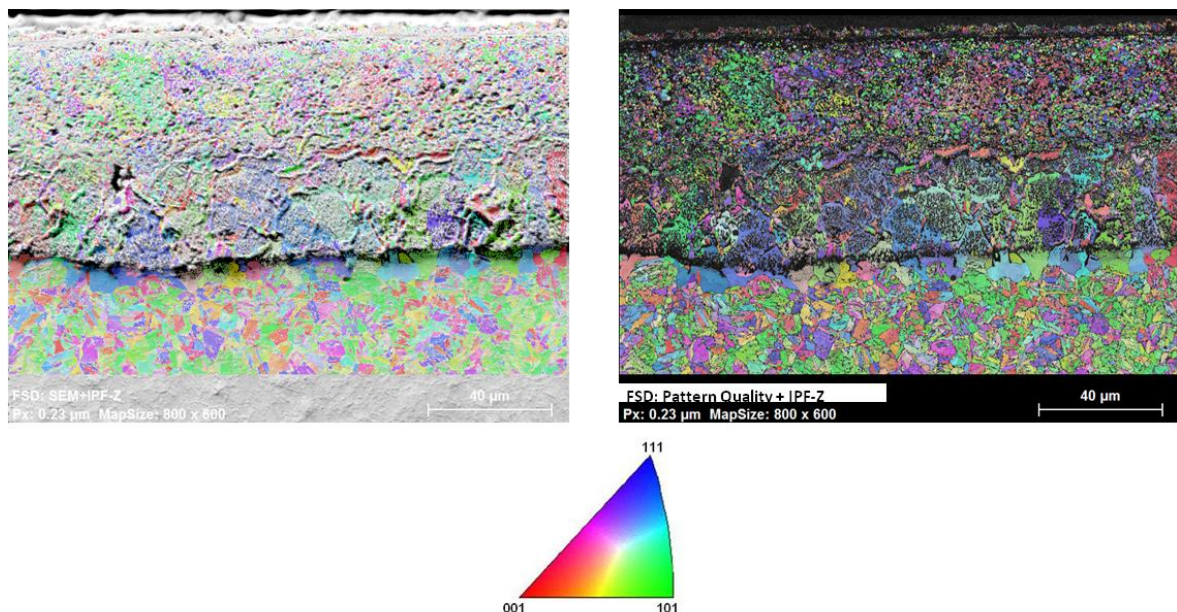


Abbildung 4.46: Kornausrichtung in z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

Oxyfuel Südseite

Die Abbildung 4.47 zeigt die Struktur und das Gefüge der Oxid- und Ascheschicht sowie des Grundwerkstoffes VM12SHC nach der Auslagerung unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite). Der Werkstoff zeigt eine dichte Struktur mit vielen kleinen, elliptischen Körnern bis zu einer Größe von 2 µm. Vereinzelt sind größere Körner (≤ 5 µm) ersichtlich. Die anschließende Oxidschicht ist durch vier Einzelschichten gekennzeichnet. Der dunkle Saum oberhalb des Grundwerkstoffes besteht aus amorphen oder nanokristallinen Phasen beziehungsweise

sind die Phasen aufgrund der Abschattungseffekte nicht ersichtlich. Die darüber befindliche Einzelschicht sowie die äußere Einzelschicht sind mit Gaseinschlüssen sowie amorphen und nanokristallinen Bestandteilen (schwarze Bereiche) durchzogen. Zwischen diesen beiden Einzelschichten liegt eine sehr dichte Einzelschicht mit amorphen oder nanokristallinen Phasen. Auf der Oxidschicht sitzen große Aschepartikel mit Gaseinschlüssen, welche mit der Oxidschicht reagieren. Es ist eine deutliche Abgrenzung der Reaktionszone ersichtlich.

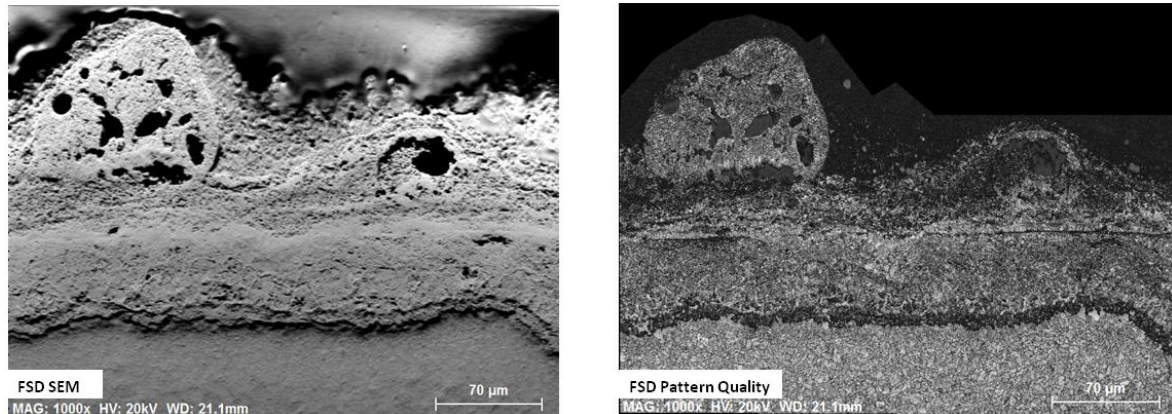


Abbildung 4.47: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

Die Tabelle 4.6 und die Abbildung 4.48 zeigen die analysierten Phasenbestandteile sowie deren räumliche Massenverteilung in der Oxidschicht und dem Grundwerkstoff für den unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoff VM12SHC. Die farbliche Zuordnung der Phasenanteile kann der Tabelle 4.6 entnommen werden. Der Grundwerkstoff besteht überwiegend aus Ferrit. Des Weiteren ist Ferrit in den oberhalb des Grundwerkstoffes liegenden Einzelschichten der Oxidschicht in Form von Restwerkstoff anzutreffen. Die Hauptbestandteile der Oxidschicht sind Magnetit und Chromit. Während der Magnetit in der gesamten Oxidschicht vorliegt, ist der Chromit nur in den beiden inneren Einzelschichten zu finden. Hämatit ist in der Oxidschicht nur sporadisch vorhanden. Der Hauptteil des Hämatits befindet sich in den Aschedepositionen beziehungsweise im Reaktionsbereich zwischen Asche und Oxidschicht. Troilit konnte nicht nachgewiesen werden. Infolgedessen muss der Schwefel als amorphe, mobile Phase vorhanden sein und für Korrosionsprozesse zur Verfügung stehen. Der Gesamtanteil amorpher, nanokristalliner Phasen beziehungsweise von Gaseinschlüssen beträgt rund 60%. Dieser Anteil deutet darauf hin, dass die Oxidschicht sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Lokal ist die Stöchiometrie zur Kristallbildung zwar vorhanden, aber eine globale Kristallisierung erfolgt nicht.

Phase	Gemessene Phasenanteile [%]	Normierte Phasenanteile [%]
Magnetit (grün)	11,0	27,6
Hämatit (blau)	6,94	17,5
Troilit (orange)	0,001	0,002
Ferrit (rot)	18,1	45,6
Chromit (gelb)	3,72	9,36
Nicht bestimmbar (schwarz)	60,2	--

Tabelle 4.6: Übersicht der analysierten Phasenanteile aus der Oxidschicht / dem Grundwerkstoff der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

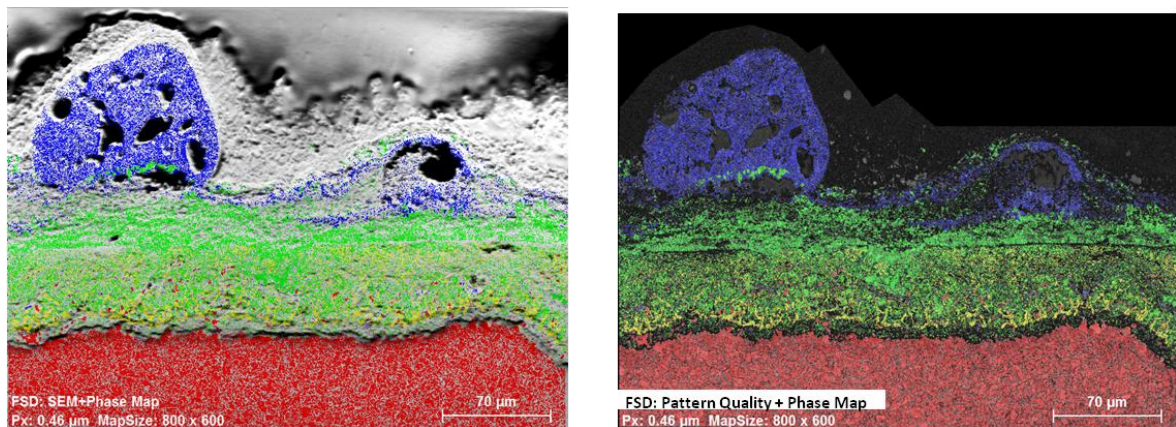


Abbildung 4.48: Gefüge- und Pattern Quality-Abbildung mit überlagerten Phase Mapping der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

In der Abbildung 4.49 bis Abbildung 4.51 sind die Kornausrichtungen und -größen bezüglich der x-, y- und z-Richtung für die Oxidschicht und den Grundwerkstoff ersichtlich. Der Grundwerkstoff ist von kompakter Struktur und weist eine Vielzahl kleiner Körner auf. Die innerste Einzelschicht besteht vollständig aus amorphen oder nanokristallinen Phasen beziehungsweise ist durch Abschattungseffekte aufgrund des Präparationsprozesses als dunkler Saum erkennbar. Die Körner des Grundwerkstoffes und der Oxidschicht weisen eine 110-Textur parallel zur z-Richtung auf. Die Oxidschicht ist kompakter Natur und setzt sich aus elliptischen Körnern zusammen.

Die aufliegenden Aschepartikel weisen eine gröbere Körnung als die darunter befindliche Oxidschicht auf. Die Reaktion zwischen Oxidschicht und den Aschepartikeln führen zur Bildung amorpher oder nanokristalliner Phasen, welche als schwarze Bereiche ersichtlich sind.

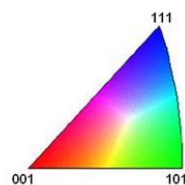
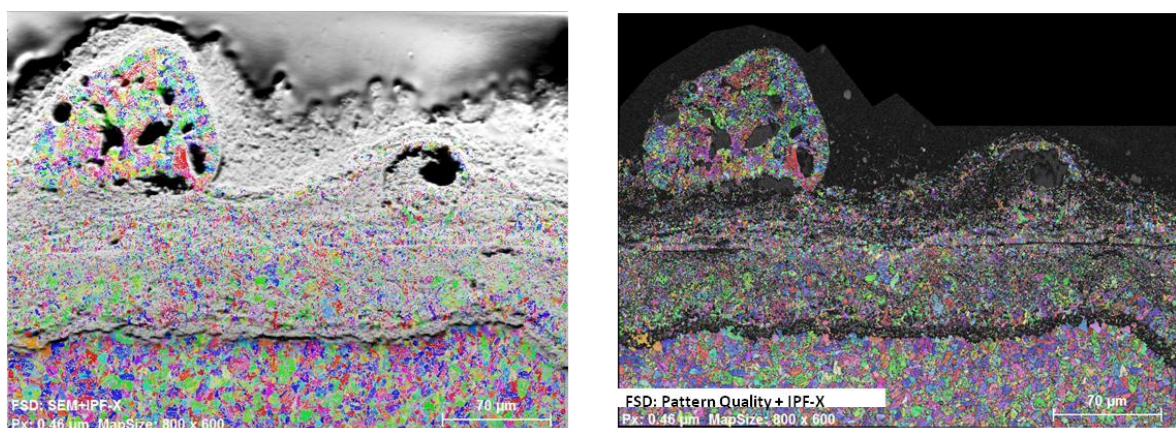


Abbildung 4.49: Kornausrichtung bezüglich der x-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

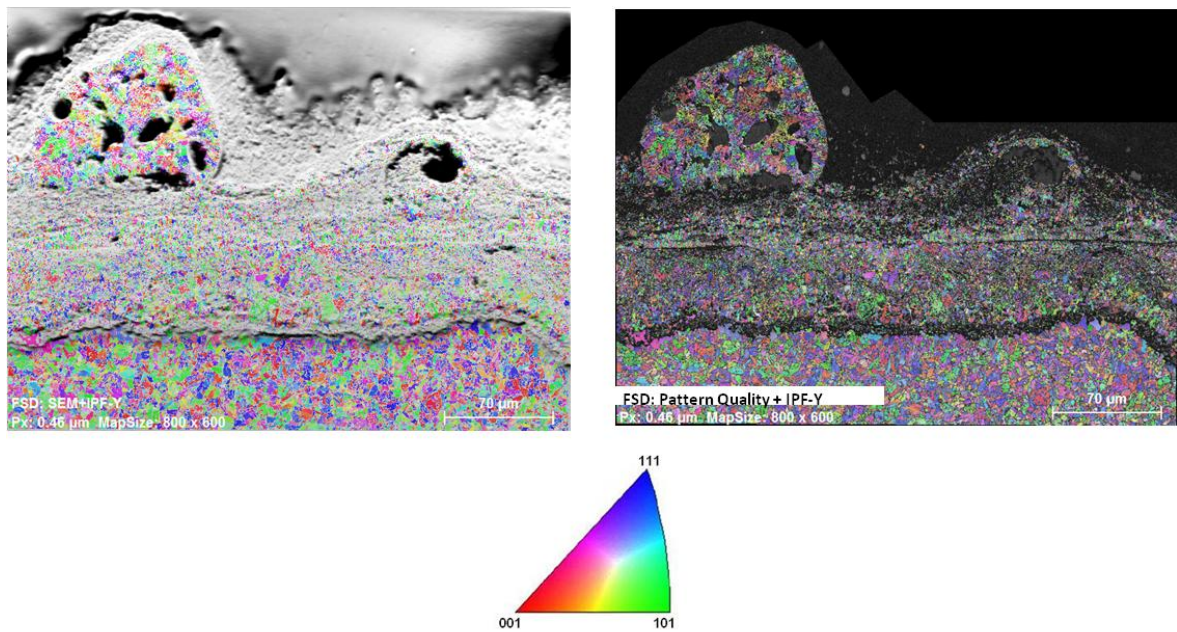


Abbildung 4.50: Kornausrichtung bezüglich der y-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

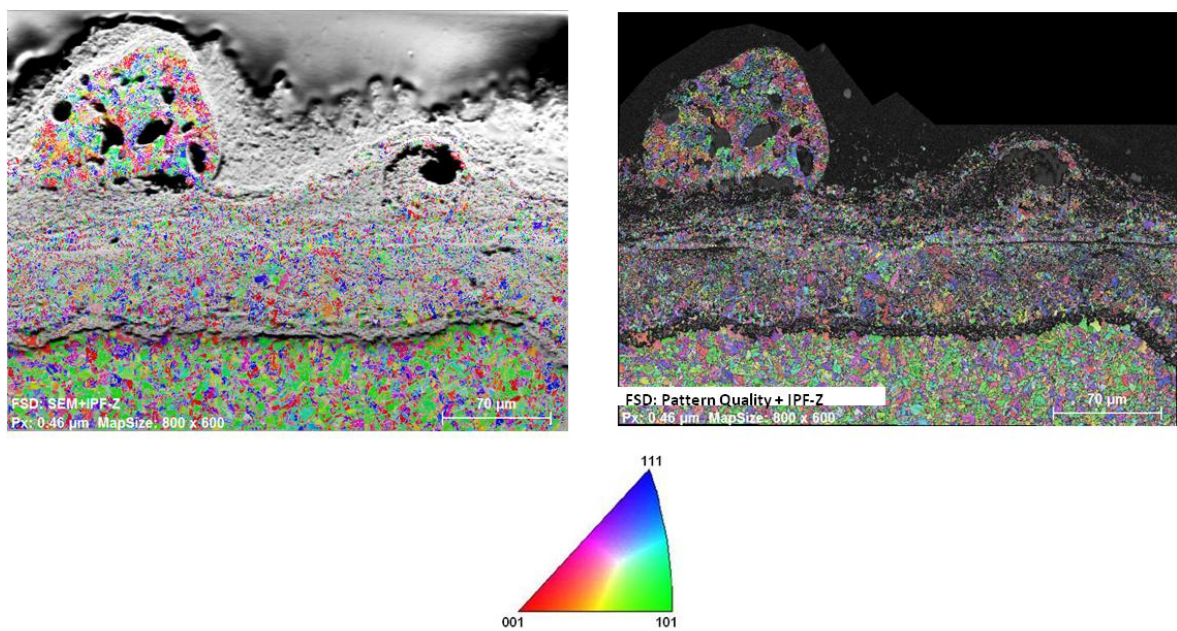


Abbildung 4.51: Kornausrichtung bezüglich der z-Richtung der unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Werkstoffprobe VM12SHC

4.5.3 Fazit der EBSD/EDS-Analysen

Für die Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC wurden EBSD/EDS-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.52 graphisch dargestellt.

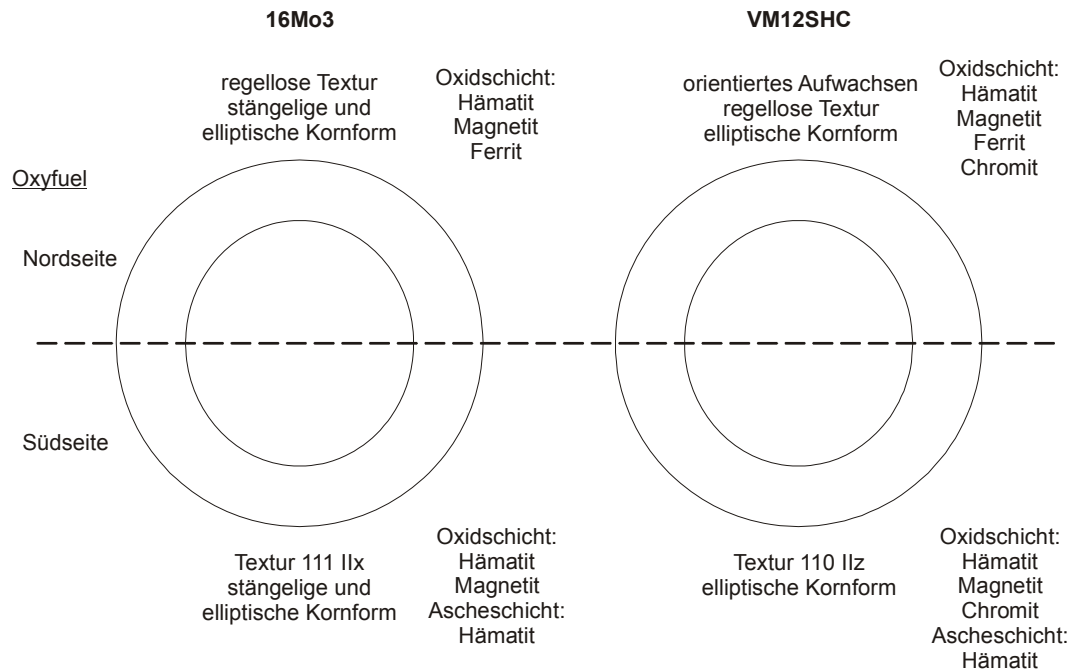


Abbildung 4.52: Ergebnisse der EBSD/EDS-Analysen

Die EBSD/EDS-Analysen an den beiden Werkstoffen 16Mo3 und VM12SHC haben gezeigt, dass entgegen den Vermutungen aus den licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, die Oxidschichten überwiegend aus Magnetit bestehen. Hämatit ist nur in geringen Mengen zu finden. Die analysierten Hämatit-Phasen stammen überwiegend aus den Aschedepositionen. Die ablaufenden Reaktionen zwischen Oxidschicht und den Aschedepositionen führen kaum zur Bildung von Hämatit. Stattdessen sind die vorliegenden Phasen als stabil anzusehen beziehungsweise es kommt zur Bildung amorpher oder nanokristalliner Phasen mit den Elementen Eisen, Schwefel, Kalzium, Magnesium und Silizium. Die Proben beider Werkstoffe zeigen auf der Oxyfuel-Süd-Seite keinen ferritischen Restwerkstoff in der Oxidschicht, während auf der Oxyfuel-Nord-Seite Ferrit-Phasen des ehemaligen Grundwerkstoffes vorhanden sind. Bei beiden Werkstoffen ist auf der Oxyfuel-Nord-Seite keine Texturierung der Körner des Grundwerkstoffes und der Oxidschicht ersichtlich. Hingegen ist auf der Oxyfuel-Süd-Seite eine Textur (16Mo3: schwache 111-Textur parallel zur x-Richtung; VM12SHC: 110-Textur parallel zur z-Richtung) feststellbar.

Die Oxidschichtdicken sind bei dem Werkstoff VM12SHC sowohl auf der Nord- als auch auf der Süd-Seite vergleichbar mächtig. Hingegen sind die Oxidschichtdicken auf der Nord-Seite des Werkstoffes 16Mo3 dicker als auf der Süd-Seite. Beim Werkstoff 16Mo3 weisen die Körner der aufgewachsenen Oxidschicht ein stängeliges und elliptisches Wachstum auf, wobei das stängelige Wachstum auf der Nord-Seite deutlich stärker ausgeprägt ist. Vermutlich bewirkt die fehlende Ascheschicht eine Keimbildung in Richtung der Gasphase und damit verbunden ein gerichtetes Kornwachstum, welches zur Ausbildung der Stangenform führt. Das Kornwachstum der Oxidschicht des Werkstoffes VM12SHC ist rein elliptischer Natur.

Anhand der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Analysen konnte Schwefel bis an die Grenzschicht Grundwerkstoff / Oxidschicht nachgewiesen werden. Durch die EBSD/EDS-Analysen konnten jedoch kaum Schwefelphasen bestimmt werden. Dies zeigt, dass der Schwefel in amorphen oder nanokristallinen Phasen vorliegen muss, welcher mobil ist und

durch die Oxidschicht diffundieren kann. Dementsprechend steht der Schwefel für Korrosionsprozesse zur Verfügung.

Der fortschreitende Aufkohlungsprozess belegt, dass die Aktivität des Kohlenstoffs im Rauchgas sowie im Gas der Oxidschicht höher war als im Werkstoff und somit Kohlendioxid und gegebenenfalls Kohlenmonoxid an die Grenzfläche Oxidschicht / Grundwerkstoff gelangen konnten. Der Korrosionsangriff unter Oxyfuel-Bedingungen ohne Aschebett führt zu einer ausgeprägten Reaktionszone mit Restmaterial. In dieser Schicht werden die Körner der Werkstoffrandzone durch Sauerstoff zu Chromit und Ferrit umgewandelt. Des Weiteren ist die gesamte Oxidschicht mit Chromitphasen durchzogen, welche aus dem Chrom des Grundwerkstoffes gebildet wurden. Demzufolge entspricht die gesamte Oxidschichtdicke dem korrosiven Materialabtrag. Diese ausgeprägte Reaktionszone und das Vorhandensein von Chromitphasen sind auf der Oxyfuel-Süd-Seite nicht feststellbar. Möglicherweise führen hier die Reaktionen zwischen den Aschedepositionen und der Oxidschicht zur Bildung einer dichten und somit schützenden Einzelschicht.

4.6 Ergebnisse der Messungen zur Wandstärke und Oxidschichtdicke nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit

Im Rahmen der werkstoffwissenschaftlichen Untersuchungen wurden an den Proben die Restwandstärken ermittelt. Dementsprechend konnten für die betrachteten Werkstoffe Wandstärkenverringerungen berechnet werden. Nach /63/ und /64/ sind bei Temperaturen von 550°C in Abhängigkeit des Chromgehaltes (6 bis 12 Ma.-%) gleiche Korrosionsraten festgestellt worden. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wird vermutet, dass bei der realisierten Auslagerungstemperatur ($T = 490^\circ\text{C}$) und den Chromgehalten der Werkstoffe von 0,1 bis 12 Ma.-% keine Änderung der Korrosionsraten erfolgt. Hingegen sollte das Vorhandensein von Aschedepositionen die Werkstoffverluste erhöhen.

Des Weiteren wurde die Dicke der aufgewachsenen Oxidschichten auf den Werkstoffproben ermittelt. Dabei wurden möglichst nur die oxidischen Deckschichten zur Oxidschichtdickenbestimmung erfasst, da eine eindeutige Abgrenzung zwischen Aschedepositionen, Oxidschicht und der sich bildenden Reaktionsschicht nicht möglich war. In der Abbildung 4.53 sind die Mittelwerte sowie Standardabweichungen der einzelnen Messungen dargestellt.

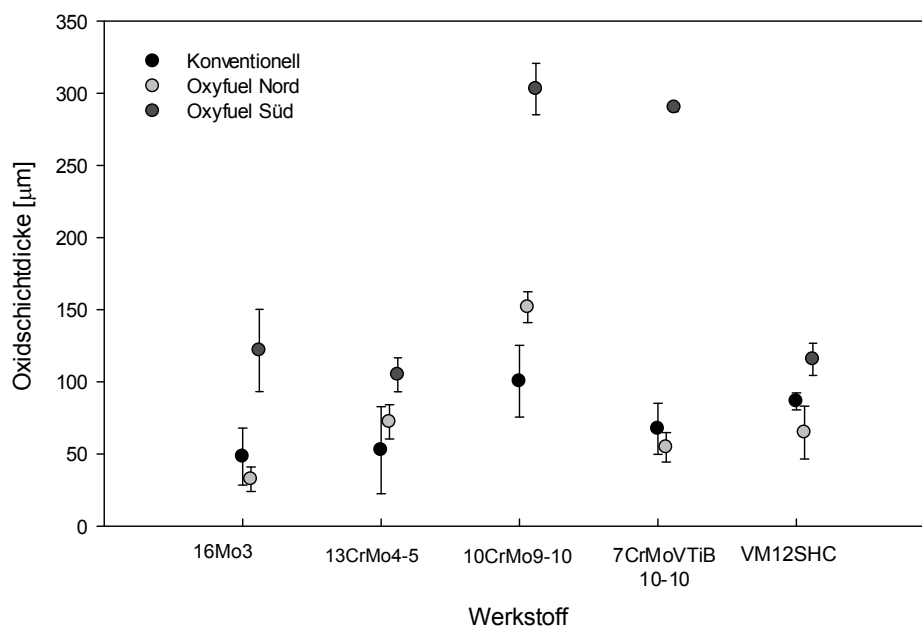


Abbildung 4.53: Mittelwerte und Standardabweichung der gemessenen Oxidschichtdicken der betrachteten Werkstoffe nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit

Die Ergebnisse der Oxidschichtdickenmessung der unter Luft-Bedingungen sowie der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Proben sind vergleichbar, wobei der Werkstoff 10CrMo9-10 erhöhte Oxidschichtdicken aufweist. Hingegen zeigt sich bei den unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Proben eine deutliche Zunahme der Oxidschichtdicke bei den einzelnen Proben. Dies ist auf das erweiterte Angebot an reaktionsfähigen Elementen und Verbindungen durch das Aschebett und dem infolge der ablaufenden Reaktionen starken Volumenzuwachs der Oxidschicht zurückzuführen. Insgesamt erscheinen die Oxidschichtdicken als sehr mächtig, was neben dem Volumenzuwachs durch die Reaktion mit Asche möglicherweise auf die beschleunigend wirkenden Bedingungen bei Laborauslagerungen zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist jedoch festzustellen, dass die ermittelten

Oxidschichtdicken der Werkstoffe 13CrMo4-5, 10CrMo9-10, 7CrMoVTiB10-10 mit hohen Unsicherheiten verbunden sind. Hier ist eine eindeutige Abgrenzung zwischen Oxidschicht und Ascheschicht nicht möglich.

Des Weiteren ist die Verringerung der Oxidschichtdicke mit zunehmendem Chromgehalt sowie die Angleichung der Nord-Süd-Unterschiede unter Oxyfuelbedingungen (10CrMo9-10 > 7CrMoVTiB10-10 > VM12SHC) feststellbar.

Bei den betrachteten Werkstoffen kann von einem parabolischen Schichtdickenwachstum ausgegangen werden (siehe Kapitel 2.2.3). Dementsprechend wurden parabolische Wachstumskonstanten, die Massezunahmen und unter der Annahme eines 20 prozentigen Porenanteils in der Oxidschicht Wandstärkeverluste für die einzelnen Werkstoffe berechnet. Die für die gemessenen Oxidschichtdicken ermittelten Standardabweichungen sind ebenfalls angegeben und können für die berechneten Wandstärkeverluste übernommen werden. In der Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse dargestellt.

		Werkstoff				
		16Mo3	13CrMo4-5	10CrMo9-10	7CrMoVTiB10-10	VM12SHC
Konventionelle Bedingungen	Oxidschichtdicke [μm]	48,17 (\pm 19,71)	52,64 (\pm 30,14)	100,39 (\pm 24,85)	67,38 (\pm 17,63)	86,47 (\pm 5,92)
	Massebezogene parabol. Wachstumskonstante [$\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]	1,19 (exp-11)	1,42 (exp-11)	5,17 (exp-11)	2,32 (exp-11)	3,84 (exp-11)
	Schichtdickenbezogene parabol. Wachstumskonstante [$\text{cm}^2 \text{s}$]	5,81 (exp-12)	6,93 (exp-12)	2,52 (exp-11)	1,14 (exp-11)	1,87 (exp-11)
	Massezunahme [mg/m^2]	0,069	0,075	0,144	0,096	0,124
	Berechneter Wandstärkeverlust [μm]	7,69 (\pm 19,71)	8,39 (\pm 30,14)	15,99 (\pm 24,85)	10,73 (\pm 17,63)	13,66 (\pm 5,92)
Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite)	Oxidschichtdicke [μm]	32,46 (\pm 8,49)	72,19 (\pm 11,82)	151,74 (\pm 10,81)	54,54 (\pm 10,23)	64,88 (\pm 18,32)
	Massebezogene parabol. Wachstumskonstante [$\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]	5,40 (exp-12)	2,67 (exp-11)	1,18 (exp-10)	1,53 (exp-11)	2,16 (exp-11)
	Schichtdickenbezogene parabol. Wachstumskonstante [$\text{cm}^2 \text{s}$]	2,64 (exp-12)	1,30 (exp-11)	5,76 (exp-11)	7,44 (exp-12)	1,05 (exp-11)
	Massezunahme [mg/m^2]	0,046	0,103	0,217	0,078	0,093
	Berechneter Wandstärkeverlust [μm]	5,18 (\pm 8,49)	11,51 (\pm 11,82)	24,17 (\pm 10,81)	8,69 (\pm 10,23)	10,25 (\pm 18,32)
Oxyfuel-Bedingungen (Südseite)	Oxidschichtdicke [μm]	121,77 (\pm 28,58)	104,87 (\pm 11,82)	302,97 (\pm 17,83)	290,16 (\pm 2,86)	115,55 (\pm 11,05)
	Massebezogene parabol. Wachstumskonstante [$\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]	7,61 (exp-11)	5,64 (exp-11)	4,71 (exp-10)	4,32 (exp-10)	6,85 (exp-11)
	Schichtdickenbezogene parabol. Wachstumskonstante [$\text{cm}^2 \text{s}$]	3,71 (exp-11)	2,75 (exp-11)	2,30 (exp-10)	2,11 (exp-10)	3,34 (exp-11)
	Massezunahme [mg/m^2]	0,174	0,150	0,434	0,415	0,165
	Berechneter Wandstärkeverlust [μm]	19,43 (\pm 28,58)	16,72 (\pm 11,82)	48,27 (\pm 17,83)	46,21 (\pm 2,86)	18,25 (\pm 11,05)

Tabelle 4.7: Berechnete parabolische Wachstumskonstanten und Massezunahmen nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit

Die Berechnungen zeigen für den Werkstoff 10CrMo9-10 unter allen Betriebsbedingungen die größten Massenzunahmen, während der Werkstoff 16Mo3 unter konventionellen sowie Oxyfuel-Bedingungen Nordseite die geringsten Massezunahmen aufweist. Unter Oxyfuel-Bedingungen Südseite hat der Werkstoff 13CrMo4-5 die geringste Massenzunahme. In der Abbildung 4.54 sind die ermittelten Wandstärkeverluste der einzelnen Werkstoffe für die verschiedenen Auslagerungsbedingungen dargestellt.

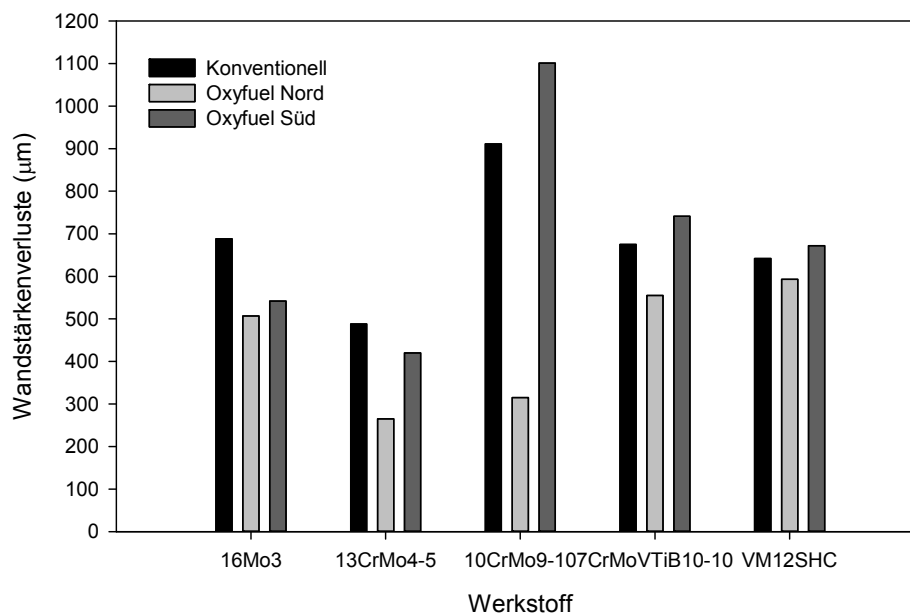


Abbildung 4.54: Wandstärkeverluste der betrachteten Werkstoffe nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit

In der Abbildung 4.54 ist ersichtlich, dass die Werkstoffe 16Mo3, 7CrMoVTiB10-10 und VM12SHC unter beiden Betriebsbedingungen ähnliche Wandstärkeverluste aufweisen. Die Wandstärkeverluste der genannten Werkstoffe liegen unter Oxyfuel-Bedingungen auf der Südseite immer über denen der Nordseite. Die Werkstoffe 13CrMo4-5 und 10CrMo9-10 weisen auf der Oxyfuel-Nordseite die geringsten Abzehrungen aller untersuchten Werkstoffe auf. Darüber hinaus zeigt der Werkstoff 13CrMo4-5 unter konventionellen Bedingungen und Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) die geringsten Abzehrungen aller untersuchten Werkstoffe. Hingegen sind beim Werkstoff 10CrMo9-10 unter Luft-Bedingungen und Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) die höchsten Wandstärkeverluste der betrachteten Werkstoffe zu verzeichnen. Möglicherweise liegt auf der Oxyfuel-Südseite ein verstärkter Schwefelangriff infolge der Reaktionen des vorhandenen Aschebetts mit der gebildeten Oxidschicht vor.

Des Weiteren zeigen die Wandstärkeverluste bei den unterschiedlichen realisierten Verbrennungsbedingungen mit zunehmendem Chromgehalt der Werkstoffe eine Homogenisierung. Wahrscheinlich führt der steigende Chromgehalt zur Bildung von Eisen-Chrom-Spinell mit entsprechender passivierender Wirkung hinsichtlich des Korrosionsangriffs.

Der Vergleich der berechneten Wandstärkeverluste (Tabelle 4.7) mit den gemessenen Wandstärkeverlusten (Abbildung 4.54) lässt bei allen Werkstoffen deutliche Unterschiede erkennen. Die gemessenen Wandstärkeverluste liegen immer über den berechneten. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die tatsächlichen Wandabzehrungen und die gemessenen Oxidschichtdicken so nicht zusammen gehören. Die ermittelten Oxidschichtdicken sind als zu gering anzusehen. Ursachen können die fehlende Möglichkeit der eindeutigen Abgrenzung zwischen Oxidschicht und Ascheschicht während der Oxidschichtdickenmes-

sung, welche auf Reaktionen zwischen Oxid- und Ascheschicht zurückzuführen ist und die Ausbildung einer eingelagerten Reaktionsschicht bedingt, sein. Des Weiteren können flächige oder punktuelle Abplatzungen der Oxidschicht aufgetreten sein. Flächige Abplatzungen können durch Wachstumsspannungen innerhalb der Oxidschicht sowie dem Eindringen von Wasserdampf und der damit verbundenen Rissbildung oder durch starke Volumenzunahme bei der Reaktion zwischen Asche- und Oxidschicht hervorgerufen werden. Zu punktuellen Abplatzungen kann es während des Probentransportes oder beim Präparationsprozess gekommen sein.

5 Thermochemische Modellierung der Korrosionsvorgänge

5.1 Einführung

Zur Charakterisierung des Korrosionsverhaltens der eingesetzten Werkstoffe sollen die gewonnenen Erkenntnisse aus den praktischen Versuchen zum Korrosionsverhalten der Werkstoffe mittels thermochemischer Modellierung validiert werden. Dazu ist eine komplexe thermodynamische Beschreibung der Korrosionssysteme erforderlich. Die Modellierungsarbeiten erfolgen mit der Software FactSage 6.3, welche aus der Fusion der thermochemischen Softwarepakete FactWin und ChemSage sowie nachfolgender Erweiterungen und Modifikationen hervorgegangen ist. Mit Hilfe der Software können die thermochemischen Gleichgewichte sowie Phasendiagramme für mehrphasige Mehrkomponenten-Systeme berechnet und in tabellarischer oder graphischer Form ausgegeben werden. Dem Software-Nutzer stehen dazu verschiedene Datenbanken (Compound Databases) mit tausenden Elementen oder Verbindungen zur Verfügung, wobei in Abhängigkeit vom Aggregatzustand die thermodynamischen Daten als Funktion der Temperatur hinterlegt sind. Darüber hinaus sind in bewerteten und optimierten Datenbanken (Solution Databases) thermodynamische Daten für Metalle, flüssige und feste Oxide, geschmolzene und feste Salze, Schlacken und Flüssigkeiten vorhanden. Die Datenbanken beinhalten die weltweit umfangreichste Zusammenstellung thermodynamischer Daten für anorganische Stoffsysteme. Für die thermochemischen Betrachtungen in dieser Arbeit wird vor allem auf die Datenbank FactPS zurückgegriffen. In dieser Datenbank sind für über 4.750 Stoffe thermodynamische Daten bei Standardbedingungen enthalten. Weiterhin wurden die Daten der meisten Stoffe evaluiert, optimiert und sind konsistent mit den Solution Datenbanken.

Unter Berücksichtigung der ausgewählten Datenbanken kann in verschiedenen Berechnungsmodulen gearbeitet werden. Im Reaction Module können Änderungen der thermochemischen Eigenschaften (H , G , V , S , c_p , A) für einzelne Spezies, Mischungen von Spezies oder chemische Reaktionen berechnet werden. Die Spezies können reine Elemente, stöchiometrische Verbindungen oder Ionen sein. Mit Hilfe des Predom Moduls ist die Berechnung und Generierung isothermer Flächendiagramme für Ein-, Zwei- oder Drei-Metall-Systeme unter Einsatz der Compound Datenbanken möglich. Darüber hinaus können komplexere Flächendiagramme bei gegebenen Sauerstoffpartialdruck und Legierungszusammensetzung generiert, die Gleichgewichtspartialdrücke und Aktivitäten für jeden Diagrammpunkt berechnet und die Koordinaten von Festpunkten bestimmt werden. Das EpH Modul ist dem Predom Modul ähnlich und erlaubt die Generierung von Eh-pH-Diagrammen für Ein-, Zwei- oder Drei-Metall-Systeme unter Einsatz der Compound Datenbanken. Das Equilib Modul wird zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen chemischer Spezies durch Minimierung der Gibbs-Energie eingesetzt. Dabei reagieren Elemente oder Verbindungen unter gegebenen Bedingungen (Temperatur, Druck) ganz oder teilweise miteinander. Die entstehenden Gleichgewichtsprodukte und thermodynamischen Daten werden tabellarisch ausgewiesen. Letztendlich können mit dem Phase Diagram and Figure Modul unäre, binäre, ternäre und Mehrkomponenten Phasendiagramme bei unterschiedlichen Achsenkombinationen (T , P , V , Zusammensetzung, Aktivität, chemisches Potenzial) berechnet und dargestellt werden [89/, /90/.

Die realisierten Auslagerungszeiten während der praktischen Versuche betragen 110 Stunden in der Verbrennungsanlage und weitere 1.000 Stunden im Labor-Korrosionsversuchsstand. Da rund 90% der Auslagerungszeiten im Labor-Korrosionsversuchsstand realisiert und die Werkstoffproben anschließend untersucht wurden, werden mit Hilfe der Modellierungsarbeiten die thermochemischen Bedingungen im Labor-Korrosionsversuchsstand abgebildet. Die einzelnen Korrosionssysteme setzen sich aus dem Werkstoff, der Gasphase und den Reaktionsprodukten der Verbrennung (Aschebett

und Depositionen auf dem Werkstoff) sowie den entstehenden Korrosionsprodukten (Oxidschicht) zusammen. Hinzu kommen die zu berücksichtigenden thermodynamischen Randbedingungen Druck und Temperatur im System. Dabei wird zwischen der Gasphasenkorrosion und der Korrosion unter Beteiligung von Aschedepositionen unterschieden. Die Abbildung 5.1 zeigt diesen Zusammenhang auf.

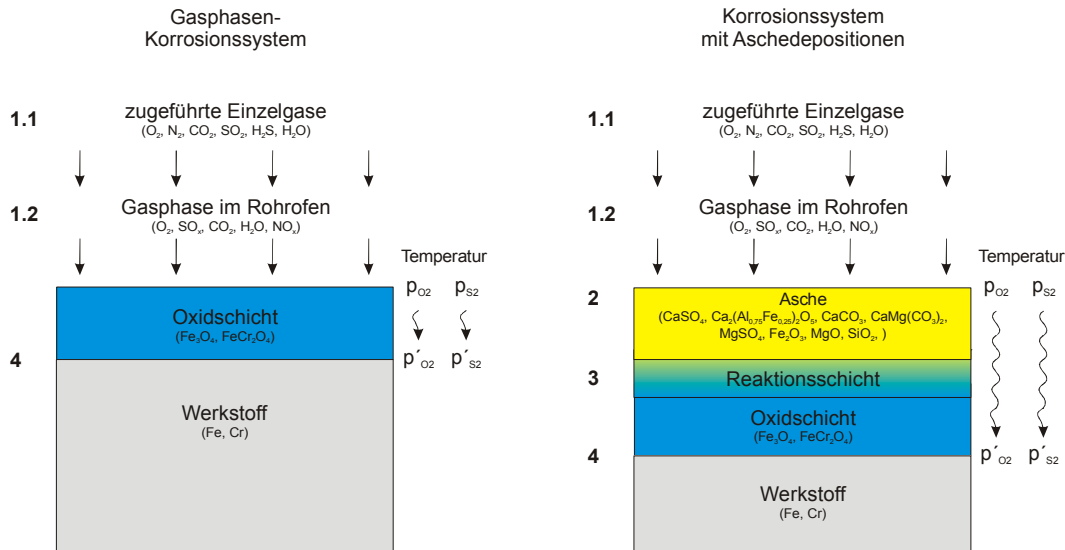


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der Korrosionssysteme

Entsprechend der Abbildung 5.1 werden bei der Modellierung beider Korrosionssysteme verschiedene Teilschritte berücksichtigt. Zunächst wird für beide Korrosionssysteme die dem Rohrofen zugeführte Gasphase bis zum Erreichen der Werkstoffproben bei gegebenen thermodynamischen Randbedingungen (Temperatur 490°C , Druck 1 bar) abgebildet (Teilschritte 1.1 und 1.2). Sind im Korrosionssystem Aschedepositionen vorhanden, können diese mit der anstehenden Gasphase reagieren (2). Es erfolgt eine Umwandlung der gasförmigen und festen Reaktionspartner. Anschließend können die entstehenden Elemente und Verbindungen Reaktionen zwischen Asche- und Oxidschicht hervorrufen (3). Hierbei erfolgt die Ausbildung einer Reaktionsschicht in der die Aschepartikel und vorhandene Korrosionsprodukte der Oxidschicht umgesetzt werden. Der an der Werkstoffoberfläche zur Verfügung stehende Sauerstoff und Schwefel bedingt die weitere Korrosion der Proben (4). Im Folgenden werden die einzelnen Modellierungsschritte beschrieben.

5.2 Modellierung der Gasphase und Reaktionen mit den Aschedepositionen (Schritt 1 und 2)

Die Auslagerung der Werkstoffproben erfolgte so, dass circa ein Drittel des Umfanges der Werkstoffproben in einem Aschebett lagerte während der Restumfang direkt mit dem Gasgemisch umströmt wurde. Dem Labor-Korrosionsversuchsstand wurde ein künstliches Gasgemisch, ähnlich der gemessenen Rauchgaszusammensetzung unter konventionellen beziehungsweise Oxyfuel-Bedingungen in der Verbrennungsanlage zugeführt. Die realisierte Auslagerungstemperatur betrug 490°C und der Druck 1 bar. Die zugeführten Einzelgase und deren Konzentrationen sind in Tabelle 3.7 aufgeführt. Ausgehend vom Eintritt des Gasgemisches in den Rohrofen kann unter Berücksichtigung der vorliegenden Reaktionsbedingungen (Temperatur 120°C , Druck 1 bar) die Gleichgewichtszusammensetzung des Gasgemisches

berechnet werden (Teilschritt 1.1). In der Tabelle 5.1 ist die berechnete Gaszusammensetzung für die genannten Betriebsbedingungen dargestellt:

	Konventionelle Verbrennungsbedingungen	Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen
CO₂	0,137	0,500
H₂O	0,130	0,477
O₂	1,958 (exp-02)	2,073 (exp-02)
N₂	0,712	2,602 (exp-03)
SO₂(OH)₂	1,503 (exp-03)	3,002 (exp-04)
SO₃	5,906 (exp-08)	3,210 (exp-09)
NO₂	4,240 (exp-10)	nicht vorhanden

Tabelle 5.1: Berechnete Gaszusammensetzung am Eintritt des Rohrofens bei T = 120°C und p = 1 bar [mol]

Die Gaszusammensetzung am Eintritt des Labor-Korrosionsversuchsstandes bestehen überwiegend aus denselben Gasspezies, weisen jedoch unterschiedliche Konzentrationen auf. Unter konventionellen Verbrennungsbedingungen besteht die Gasmixtur überwiegend aus Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser. Die Gaszusammensetzung unter Oxyfuel-Bedingungen weist im Wesentlichen Kohlendioxid und Wasser auf. Unter konventionellen Verbrennungsbedingungen erfolgte die Bildung geringer Mengen NO₂.

Des Weiteren zeigt das Ergebnis der berechneten Gaszusammensetzung am Eintritt des Rohrofens, dass Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff unter beiden Verbrennungsbedingungen eine Umwandlung erfahren haben. Der Schwefel liegt jetzt überwiegend in Form von SO₂(OH)₂ und SO₃ vor. Die Gleichgewichtsberechnungen der Aktivitäten für SO₂, SO₃ und SO₂(OH)₂ bei gegebener Ausgangsgaszusammensetzung zeigen für verschiedene Temperaturen Änderungen der Aktivitäten der genannten Einzelgase (siehe Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3).

64.1183 CO₂ + 60.9819 H₂O + 10.2251 O₂ + 333.493 N₂ + 0.23453 SO₂ + 0.46906 H₂S

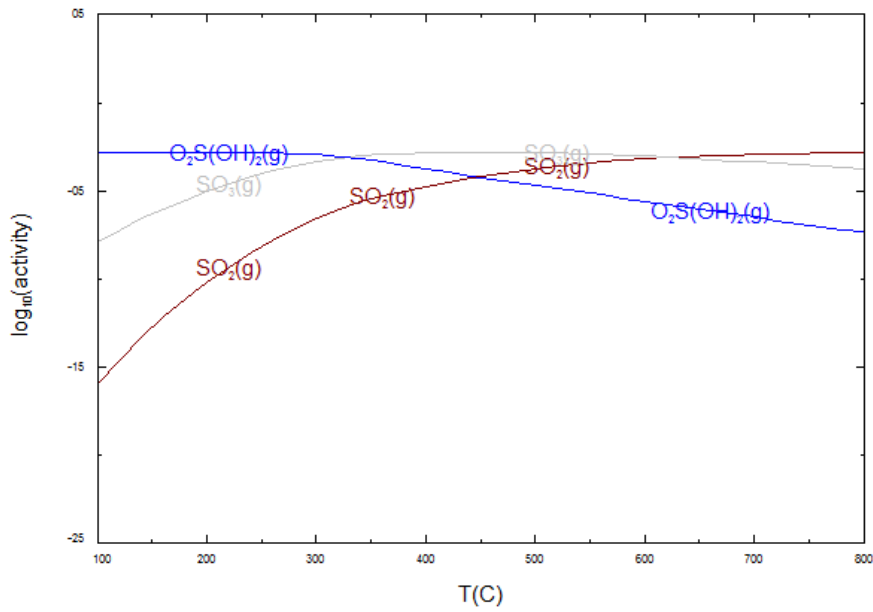


Abbildung 5.2: Berechnete Aktivitäten schwefelhaltiger Gase im Temperaturbereich von 100°C bis 800°C bei konventioneller Gaszusammensetzung

388.652 CO₂ + 371.135 H₂O + 16.3610 O₂ + 2.02411 N₂ + 0.15568 SO₂ + 0.07785 H₂S

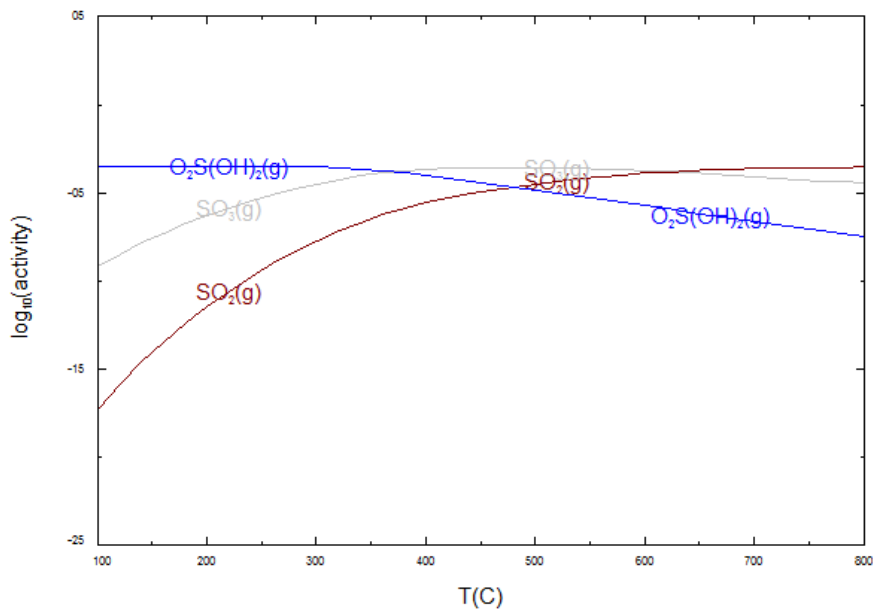


Abbildung 5.3: Berechnete Aktivitäten schwefelhaltiger Gase im Temperaturbereich von 100°C bis 800°C bei Oxyfuel-Gaszusammensetzung

Unter konventionellen Bedingungen erfolgt bis zu einer Temperatur von 320°C bevorzugt die Bildung von $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, während der Temperaturbereich bei Oxyfuel-Bedingungen bis 370°C reicht. Des Weiteren ist ersichtlich, dass unter konventionellen Bedingungen bei 300,43°C und unter Oxyfuel-Bedingungen bei 339,29°C die Schwefelsäure eine Phasenumwandlung erfährt. Dabei liegt sie im höheren Temperaturbereich gasförmig und unterhalb der genannten Temperaturen flüssig vor. Höhere Temperaturen bis 620°C führen unter beiden Verbrennungsbedingungen überwiegend zur Bildung von SO_3 . Im darüber liegenden Temperaturfenster kommt es unter beiden Verbrennungsbedingungen bevorzugt zur Bildung von SO_2 . Sowohl bei konventionellen als auch bei Oxyfuel-Gasatmosphäre ist bei $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar der SO_3 -Partialdruck am größten. Dieses Ergebnis sollten die weiteren Modellierungsschritten (Teilschritt 1.1. und Schritt 2) ebenfalls zeigen.

Im weiteren Verlauf des Versuchsaufbaus erfahren die Gaszusammensetzungen eine Temperaturerhöhung auf $T = 490^\circ\text{C}$ bei gleichbleibenden Druck $p = 1$ bar. Des Weiteren kann ein Teilstrom des Gasgemisches mit den vorhandenen Aschedepositionen reagieren. Die in den praktischen Versuchen eingesetzte Asche wurde während der Auslagerung in der Verbrennungsanlage entnommen und analysiert. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Darüber hinaus erfolgten röntgenografische Analysen der Aschen zur Ermittlung der Phasenbestandteile der Asche. Für die Modellierung wird von der Aschezusammensetzung in der Tabelle 4.1 und der Tabelle 4.2 ausgegangen. Bei der entsprechend Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 analysierten Phase C4AF Brownmillerit handelt es sich um eine Mischphase, welche nicht mit thermodynamischen Daten in den FactSage-Datenbanken hinterlegt ist. Die Phase weist eine hohe Löslichkeit von Al^{3+} -Ionen auf und setzt sich aus den Einzelphasen $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ zusammen. Für die Modellierung wurden die genannten Einzelphasen berücksichtigt. Die ebenfalls nicht hinterlegten thermodynamischen Daten für die Phase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ wurden durch den Anbieter der Software FactSage (Firma GTT mbH) bereitgestellt. Ausgehend von den Aschezusammensetzungen und der in Tabelle 5.1 berechneten Gaszusammensetzung lässt sich nachfolgende neue Gleichgewichtszusammensetzungen der Gasphase und von Feststoffbestandteilen im Arbeitsrohr berechnen (Teilschritt 1.2 und Schritt 2):

		Konventionelle Verbrennungsbedingungen		Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen	
		Gasphase	Gasphase+Asche	Gasphase	Gasphase+Asche
Gasförmige Bestandteile	CO_2	0,137	0,137	0,499	0,500
	H_2O	0,131	0,131	0,477	0,477
	O_2	1,962 (exp-02)	1,960 (exp-02)	2,074 (exp-02)	2,073 (exp-02)
	N_2	0,711	0,712	2,601 (exp-03)	2,602 (exp-03)
	SO_2	1,359 (exp-04)	4,360 (exp-05)	2,548 (exp-05)	7,422 (exp-07)
	$\text{SO}_2(\text{OH})_2$	2,287 (exp-05)	7,340 (exp-06)	1,604 (exp-05)	4,675 (exp-07)
	SO_3	1,342 (exp-03)	4,302 (exp-04)	2,586 (exp-04)	7,532 (exp-06)
	NO	3,501 (exp-07)	3,501 (exp-07)	2,177 (exp-08)	2,177 (exp-08)
	NO_2	4,995 (exp-08)	4,991 (exp-08)	3,192 (exp-09)	3,192 (exp-09)
	$\text{HONO}(\text{g}2)$	2,174 (exp-10)	2,174 (exp-10)	--	--
	OH	1,797 (exp-10)	1,798 (exp-10)	3,477 (exp-10)	3,477 (exp-10)
	$\text{HONO}(\text{g})$	1,553 (exp-10)	1,553 (exp-10)	--	--
Feste Bestandteile	CaSO_4	--	0,410	--	0,400
	SiO_2	--	0,369	--	0,302
	MgSO_4	--	0,243	--	0,230
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	--	5,830 (exp-02)	--	--

		Konventionelle Verbrennungsbedingungen		Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen	
		Gasphase	Gasphase+Asche	Gasphase	Gasphase+Asche
	Fe_2O_3	--	--	--	4,340 (exp-02)
	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	--	--	--	1,629 (exp-02)
	Al_2SiO_5	--	4,7300 (exp-02)	--	3,7287 (exp-03)

Tabelle 5.2: Berechnete Gaszusammensetzung der reinen Gasphase sowie die berechnete Gas- und Feststoffzusammensetzung nach Reaktion mit dem Aschebett im Arbeitsrohr bei $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ [mol]

Die Berechnungen der Gaszusammensetzungen unter konventionellen Betriebsbedingungen weisen sowohl für die reine Gasphase als auch für die Gaszusammensetzung nach Reaktion mit dem Aschebett vergleichbare Zusammensetzungen auf. Einzig der Anteil schwefelhaltiger Spezies (SO_2 , SO_3 , H_2SO_4) nimmt in der Gasphase nach Reaktion mit dem Aschebett ab. Der gasförmig angelieferte Schwefel wird unter konventionellen Betriebsbedingungen in der Asche als festes CaSO_4 , MgSO_4 oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gebunden. Die gleichen Zusammenhänge sind unter Oxyfuel-Bedingungen feststellbar, jedoch wird der Schwefel in die Festphasen CaSO_4 und MgSO_4 eingebunden. Gasförmige Schwefelanteile liegen bei allen berechneten Gaszusammensetzungen in Form von SO_3 , SO_2 und H_2SO_4 vor. Das SO_3 weist, wie bereits anhand der Abbildung 5.2 und der Abbildung 5.3 beschrieben, die größte Aktivität auf.

5.3 Stabilitätsdiagramme

Die Gaszusammensetzung und damit die Partialdrücke der einzelnen Gasphasenbestandteile haben wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsvorgänge. Für die Charakterisierung eignen sich das Ellingham-Richardson-Diagramm sowie thermodynamische Stabilitätsdiagramme. Aus dem Ellingham-Richardson-Diagramm (siehe Abbildung 2.7) kann für die Oxidation von Eisen bei einer Temperatur von 490°C ein Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-29}$ abgelesen werden. Dieser muss überschritten werden um Eisen bei dieser Temperatur zu oxidieren. Mit Hilfe der Stabilitätsdiagramme kann die Beschreibung der Gleichgewichtszustände im Korrosionssystem Metall - Metall / Nichtmetall - Gasphase erfolgen. Die thermodynamischen Betrachtungen ermöglichen dabei die Charakterisierung der Phasengrenzen Metall / Oxid, Metall / Sulfid und Metall / Karbid in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Gasphasenzusammensetzung im Gleichgewicht. In der Abbildung 5.4 ist das Stabilitätsdiagramm für das System Fe-O-S bei $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ dargestellt.

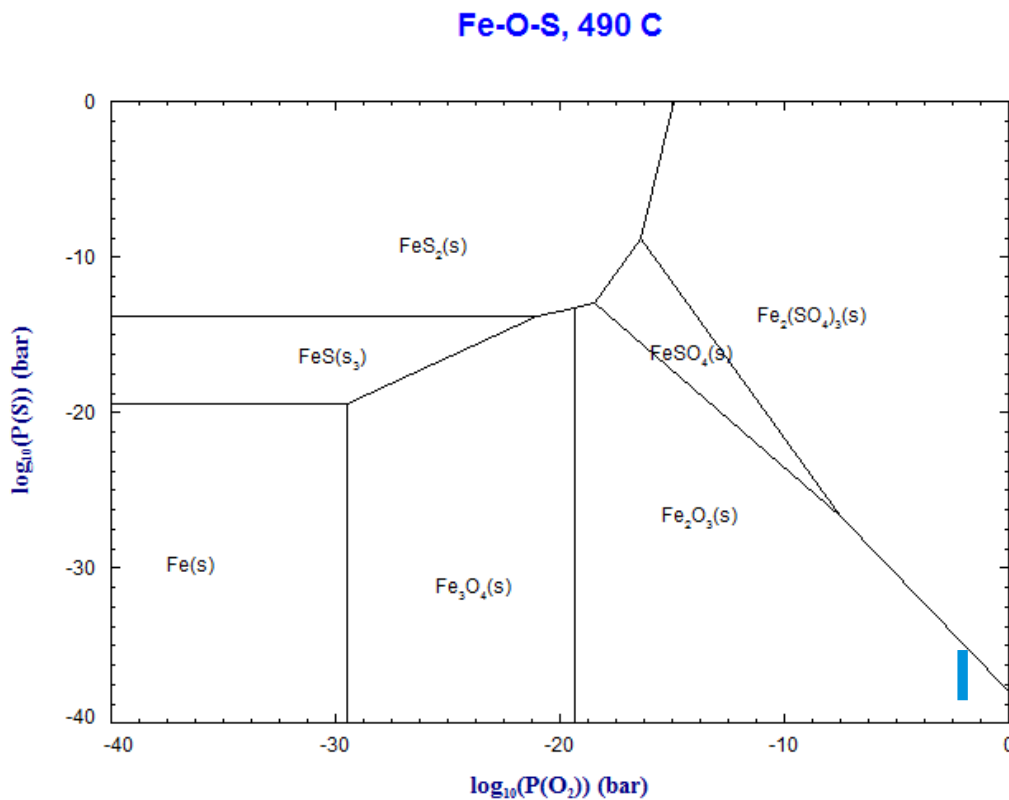


Abbildung 5.4: Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-O-S bei T = 490°C und p = 1 bar

Aus dem Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-O-S ist ersichtlich, dass an der Phasengrenze Metall / Metalloxid bereits ein Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 10^{-29}$ für das Einsetzen der Oxidationsreaktion zur Bildung von Magnetit ausreichend ist. Geringe O_2 -Partialdrücke bewirken bei ausreichendem S-Partialdruck ($> 10^{-19}$) die Umwandlung des Eisens zu Eisensulfid. Ist der O_2 -Partialdruck $> 10^{-19}$ erfolgt die Bildung von Hämatit. Eine weitere Zunahme des Sauerstoffpartialdruckes kann in Abhängigkeit des S-Partialdruckes zur Bildung von FeSO₄ oder Fe₂(SO₄)₃ führen. Des Weiteren kann dem Phasendiagramm Fe-O-S entnommen werden, dass bei den gegebenen Reaktionsbedingungen die Sulfate immer mit Sulfiden oder Hämatit im Gleichgewicht stehen. Es gibt keine Gleichgewichtslinie mit Magnetit.

Die thermodynamischen Berechnungen der Rauchgaszusammensetzung im Rohrofen (siehe Tabelle 5.2) ergeben nachfolgende Schwefel- und Sauerstoffpartialdrücke für die realisierten Auslagerungsbedingungen:

	Konventionelle Verbrennungsbedingungen		Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen	
	Gasphase	Gasphase+Asche	Gasphase	Gasphase+Asche
Schwefel	1,758 (exp-35)	5,648 (exp-36)	3,119 (exp-36)	9,089 (exp-38)
Sauerstoff	1,962 (exp-02)	1,960 (exp-02)	2,074 (exp-02)	2,073 (exp-02)

Tabelle 5.3: Berechnete Schwefel- und Sauerstoffpartialdrücke der Rauchgasatmosphären [bar]

Die Sauerstoffpartialdrücke sind sowohl unter konventionellen als auch unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen mit und ohne Aschedepositionen vergleichbar groß. Hingegen weisen die Schwefelpartialdrücke beim Vorhandensein von Asche unter beiden Auslagebedingungen um 1 bis 2 Zehnerpotenzen geringere Werte auf. Dies ist auf die Einbindung von Schwefel in die Feststoffphase zurückzuführen.

Anhand der berechneten Partialdrücke können die Rauchgasatmosphären in das Stabilitätsdiagramm eingeordnet werden. Die Lage der in Tabelle 5.3 dargestellten Rauchgaszusammensetzungen ist in der Abbildung 5.4 farblich gekennzeichnet. Die berechneten Rauchgaszusammensetzungen sind bei einer Temperatur von 490°C und einem Druck von 1 bar mit der Phase Hämatit im Gleichgewicht. Eine Änderung der Rauchgaszusammensetzung, der Temperatur oder des Druckes würden eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zu anderen Phasenstabilitätsbereichen hervorrufen. So würde beispielsweise eine Erhöhung des Schwefelpartialdruckes die Gleichgewichtslage in Richtung der Sulfatbildung verschieben. Die Einordnung der Rauchgaszusammensetzung in Abhängigkeit der betroffenen Phasenfelder ist in der Abbildung 5.12 zusammenfassend dargestellt.

Die EBSD/EDS-Analysen (siehe Kapitel 4.5) der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC haben gezeigt, dass an der Phasengrenze Gas / Ascheschicht geringe Anteile Hämatit enthalten sind. Diese Tatsache und die Einordnung der Rauchgasatmosphären im Stabilitätsdiagramm weisen darauf hin, dass die untersuchten Korrosionssysteme nicht im Gleichgewicht mit den jeweiligen Rauchgasatmosphären standen.

Wird neben reinem Eisen das Element Chrom in die Gleichgewichtsbetrachtung einbezogen, ist eine komplexere Betrachtung des Korrosionssystems möglich. In der Abbildung 5.5 ist das System Fe-Cr-O-S bei $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar dargestellt.

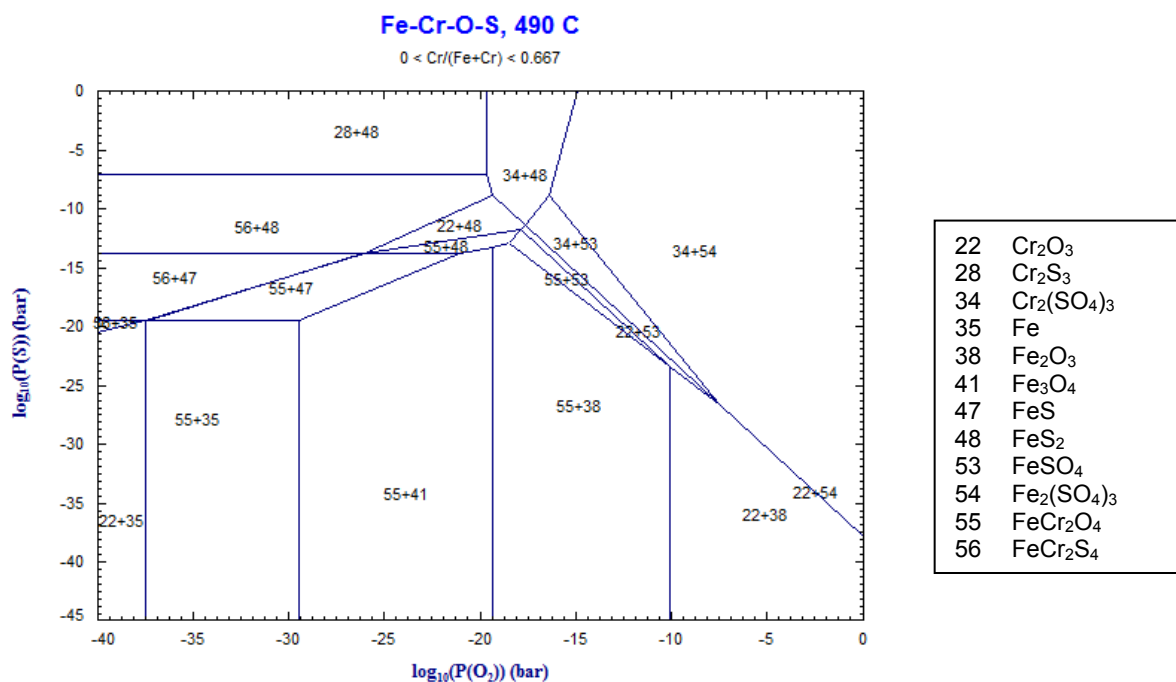


Abbildung 5.5: Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-Cr-O-S bei $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar

Bei Sauerstoffpartialdrücken $< 10^{-36}$ bar und geringen Schwefelpartialdrücken erfolgt die Bildung von Cr₂O₃. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes führt zur Bildung von Eisen-Chrom-Spinell, wiederum Cr₂O₃ und letztlich zu Eisensulfaten. Zur Bildung von Magnetit kommt es ab einem Sauerstoffpartialdruck von $> 10^{-29}$ und die Hämatitbildung setzt bei einem Sauerstoffpartialdruck $> 10^{-19}$ ein.

Sehr geringe Sauerstoffpartialdrücke ($p_{O_2} < 10^{-36}$ bar) und Schwefelpartialdrücke $> 10^{-21}$ bar führen zur Bildung von Eisen-Chromsulfiden an der Phasengrenze Metall / Korrosionsprodukt. Ein weiter steigender Schwefelpartialdruck führt zur Bildung von Eisensulfid und Eisen-Chromsulfiden. Schwefelpartialdrücke $> 10^{-7}$ bewirken die Bildung von FeS_2 und Cr_2O_3 . In der Abbildung 5.6 ist die Lage der berechneten Rauchgaszusammensetzungen für die realisierten Auslagerungsbedingungen eingezeichnet. Die Rauchgasphasen würden bei einer Temperatur von $490^\circ C$ und einem Druck von 1 bar mit Hämatit und Chromoxid im Gleichgewicht stehen.

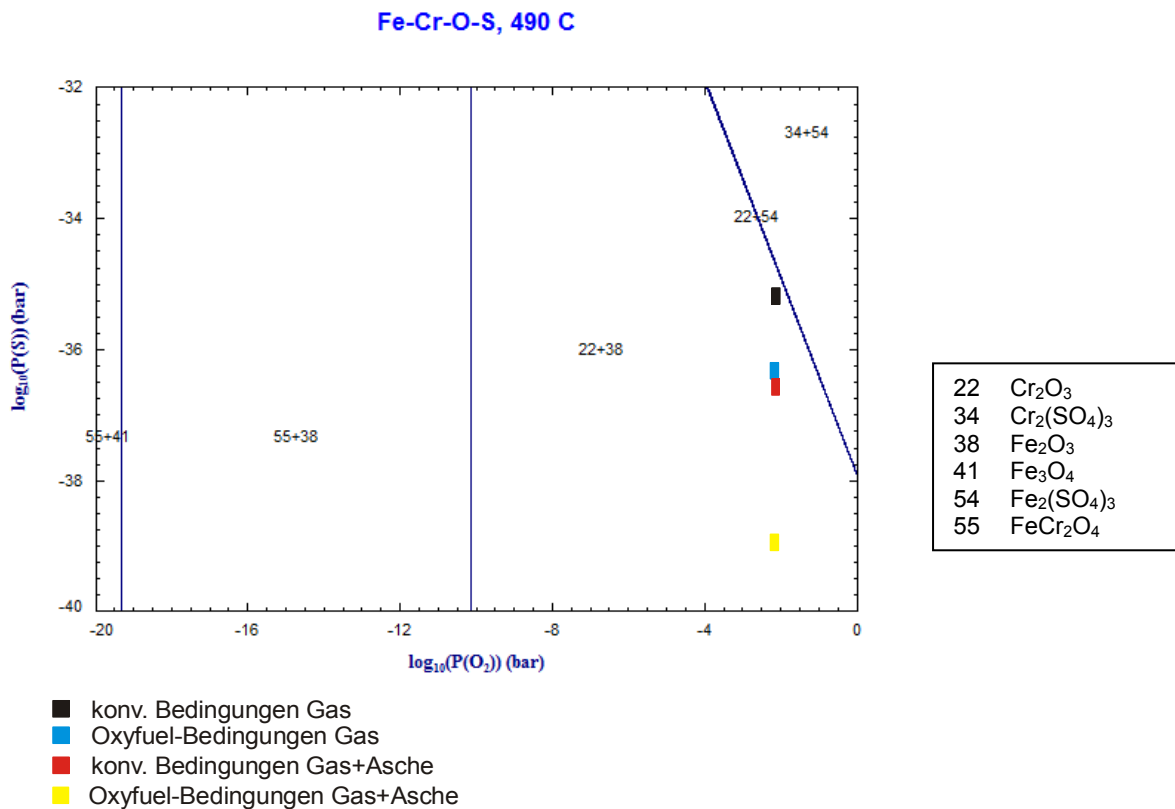
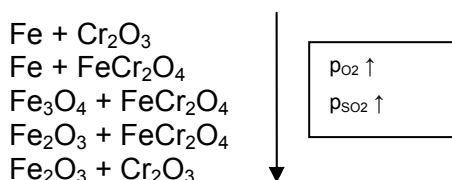


Abbildung 5.6: Stabilitätsdiagramm des Systems Fe-Cr-O-S bei $T = 490^\circ C$ und $p = 1$ bar und der Gleichgewichtslage der Rauchgasatmosphären

Ausgehend von einem niedrigen O_2 - und S-Partialdruck an der Phasengrenze Metall / Metalloxid und einem Anstieg über die Oxidschicht bis hin zum Partialdruck des Rauchgases kann im vorliegenden System Fe-Cr-O-S nachfolgende Oxidschichtabfolge auftreten:



Die dargestellte Oxidschichtabfolge, die berechneten Rauchgasatmosphären und deren Einordnung in das Stabilitätsdiagramm Fe-Cr-O-S lassen im Vergleich zu den Ergebnissen der praktischen Arbeit (Kapitel 4.4 und Kapitel 4.5) erkennen, dass sich die untersuchten Korrosionssysteme nicht im Gleichgewicht mit den Rauchgasatmosphären befunden haben. Die Einordnung der Rauchgaszusammensetzung in Abhängigkeit der betroffenen Phasenfelder ist in der Abbildung 5.12 zusammenfassend dargestellt.

5.4 Reaktionen innerhalb der Asche- und Oxidschicht (Schritt 3)

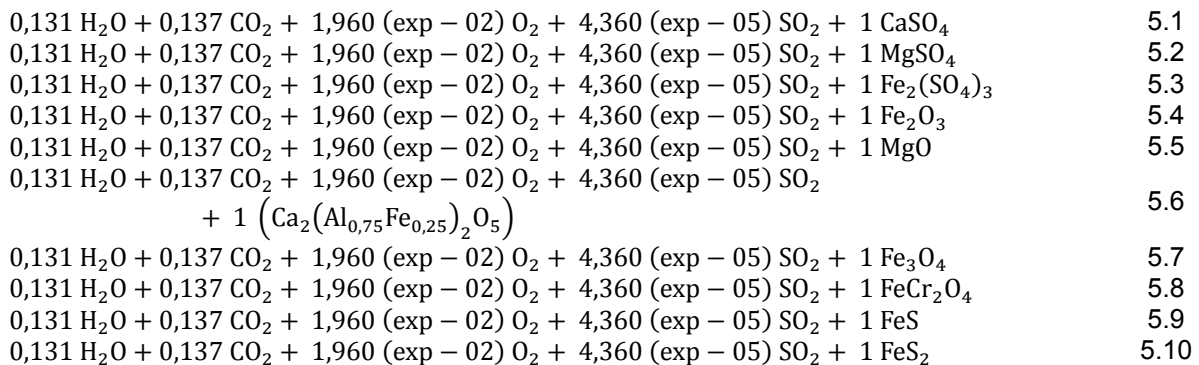
Beinhaltet das Korrosionssystem Aschedepositionen können diese mit der ausgebildeten Oxidschicht reagieren und eine Reaktionsschicht bilden. Die Reaktionsschicht liegt zwischen den Aschedepositionen und der Oxidschicht. Die damit verbundene Volumenvergrößerung bedingt eine Zunahme der Deckschichtmächtigkeit im Korrosionssystem mit Aschedepositionen.

Die in der Tabelle 5.2 ermittelten Gas- und Feststoffphasen beider Betriebsbedingungen stehen für solche Reaktionen zur Verfügung. Im Hinblick auf die Korrosion sind die Gase Sauerstoff, Schwefeldioxid, Wasser und Kohlendioxid zu berücksichtigen. Seitens der vorliegenden Feststoffe werden die Sulfate CaSO_4 , MgSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, das Hämatit (Fe_2O_3), das Magnesiumoxid (MgO), der Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{O}_5$) sowie die Korrosionsprodukte der Oxidschicht (Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , FeS , FeS_2) in die Modellierung einbezogen. Die Karbonate Kalzit und Dolomit werden aufgrund ihres geringen Massenanteils vernachlässigt. Das SiO_2 ist inert und bedarf deshalb keiner Betrachtung.

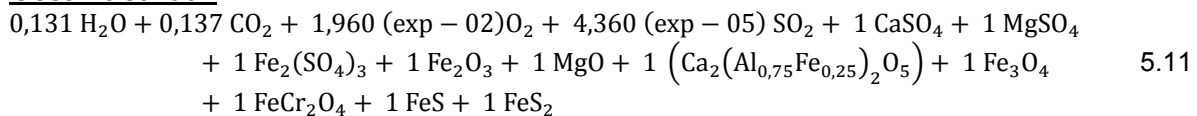
Im Anhang 1 sind die Rechenergebnisse für die nachfolgend aufgeführten Einzelreaktionen der Gasphase mit den einzelnen Feststoffphasen sowie die Gesamtreaktionen bei einer Temperatur von 490°C und einem Druck von 1 bar dargestellt.

Konventionelle Bedingungen (Südseite):

Einzelreaktionen

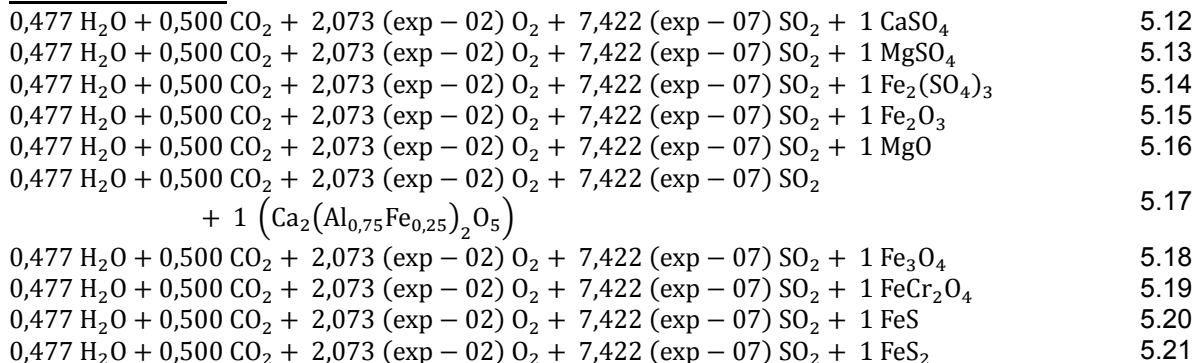


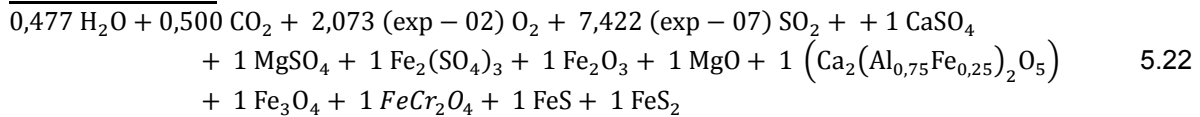
Gesamtreaktion



Oxyfuel-Bedingungen (Südseite):

Einzelreaktionen



Gesamtreaktion

Die Betrachtung der Einzelreaktionen zeigt keine signifikanten Änderungen der Feststoffphasen. Hingegen ist anhand der Gesamtreaktionen feststellbar, dass unter beiden Betriebsbedingungen die Umwandlung der Feststoffphasen der Asche- und Oxidschicht in Verbindung mit der Gasphase erfolgt. Insbesondere wird die Bildung von Kalziumsulfat hervorgerufen, welche bereits anhand der REM-Aufnahmen (zum Beispiel Abbildung 4.18, Abbildung 4.27 und Abbildung 4.30) vermutet wurde. Dabei wird Schwefel in die Feststoffphase eingebunden. Weiterhin erfolgt unter dem Verbrauch von Troilit die FeS_2 -Bildung. Darüber hinaus wird MgAl_2O_4 und $(\text{MgO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ gebildet. Der aus der Oxidation des Grundwerkstoffs stammende FeCr_2O_4 ist stabil.

Der Sauerstoff aus der Gasphase wird durch die Reaktionen vollständig aufgebraucht, wobei die Bildung von Schwefeldioxid sowie zusätzlichem Fe_3O_4 hervorgerufen wird. Diese Umwandlung ist mit einer Zunahme des Schwefelpartialdruckes ($p_{\text{S}} = 1,873 (\text{exp}-14)$) und einer Abnahme des Sauerstoffpartialdruckes ($p_{\text{O}_2} = 1,873 (\text{exp}-14)$) innerhalb der Asche-, Reaktions- und Oxidschicht verbunden und in der Abbildung 5.7 schematisch dargestellt.

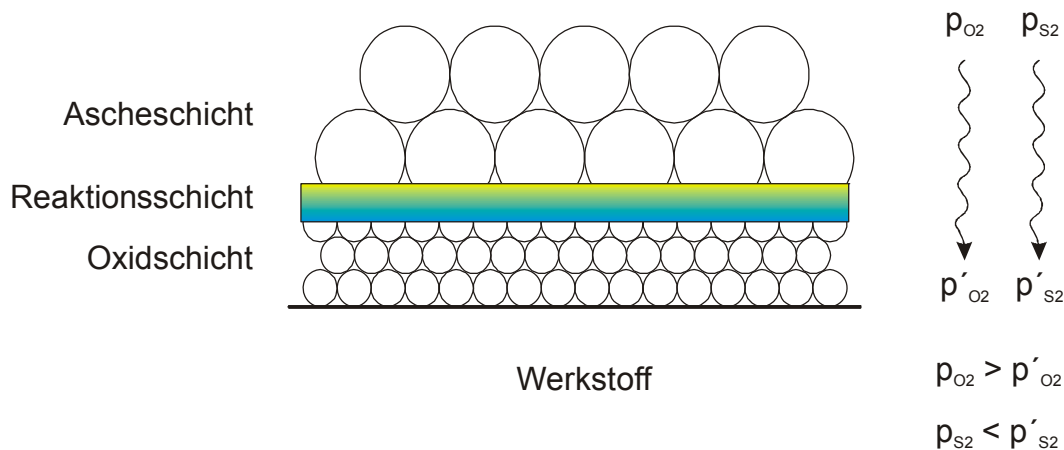


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Erhöhung der Schwefelaktivität durch vorhandene Aschepartikel

In Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 sind die isothermen Flächendiagramme für die 3-Metall-Systeme Fe-Ca-Mg-O-S-H und Fe-Mg-Al-O-S-H für die Auslagerungsbedingungen ($T = 490^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) dargestellt. Eisen, Kalzium, Magnesium und Aluminium sind die wesentlichen metallischen Elemente der Asche. Darüber hinaus ist das Eisen Hauptbestandteil der Oxidschicht. Die gasförmigen Bestandteile setzen sich aus den Elementen O-S-H zusammen.

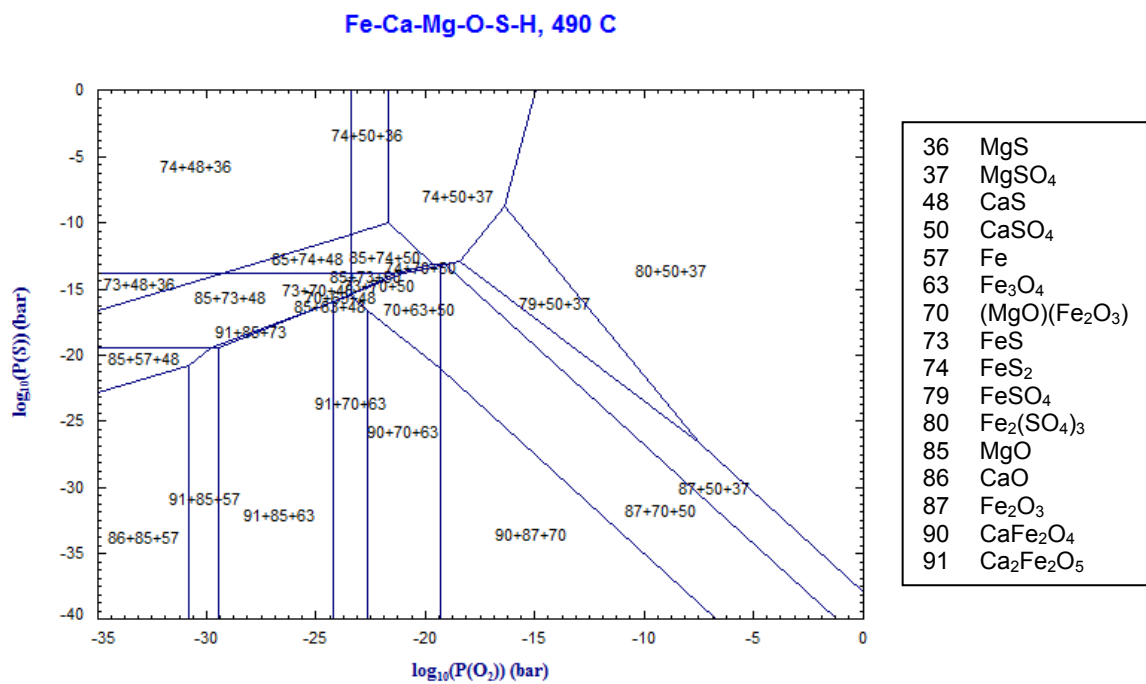


Abbildung 5.8: Isothermes Flächendiagramm Fe-Ca-Mg-O-S-H bei T = 490 °C und p = 1 bar

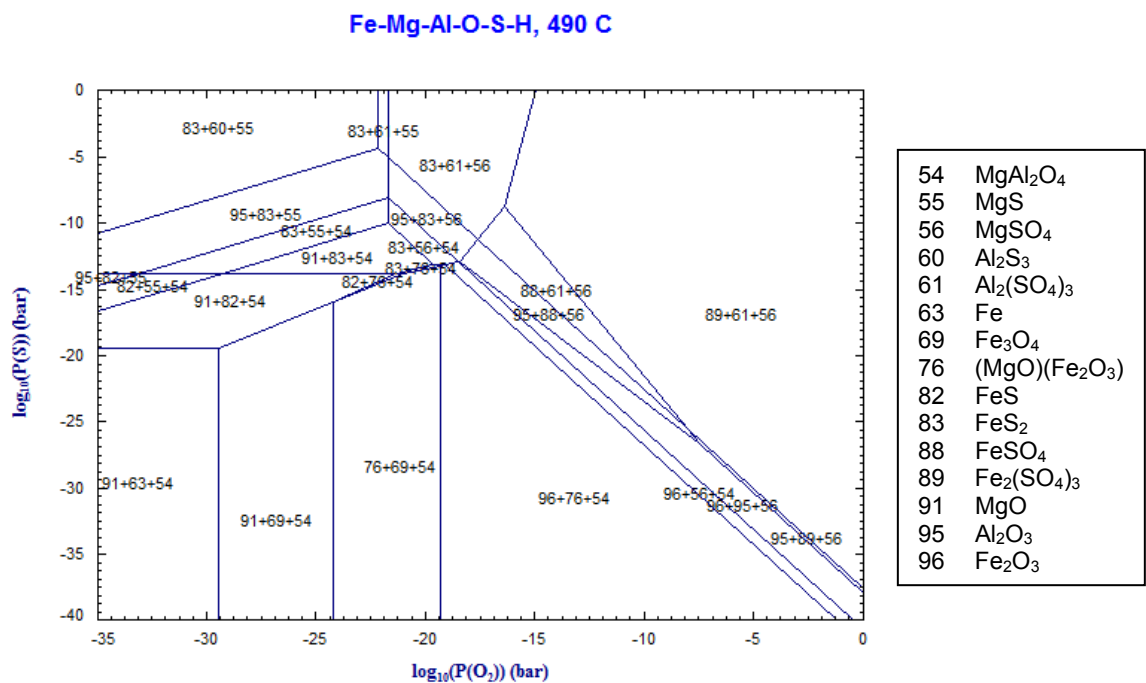


Abbildung 5.9: Isothermes Flächendiagramm Fe-Mg-Al-O-S-H bei T = 490 °C und p = 1 bar

Die Bildung der Verbindungen Fe₃O₄, MgAl₂O₄ und (MgO)(Fe₂O₃), welche auch in den berechneten Gesamtreaktionen auftraten, erfolgt nach Abbildung 5.9 bei einem Sauerstoffpar-

tialdruck von 10^{-24} bis 10^{-19} und einem Schwefelpartialdruck $< 10^{-14}$. Die Abbildung 5.8 zeigt, dass die Bildung von Kalziumsulfat in Abhängigkeit des Schwefelpartialdruckes bei Sauerstoffpartialdrücken $> 10^{-23}$ möglich ist.

Die EBSD/EDS-Analysen der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC lassen erkennen, dass an der Phasengrenze Asche / Reaktionsschicht Hämatit und Magnetit parallel vorliegen (siehe Abbildung 4.38 und Abbildung 4.48). Diese Bedingung ist bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} erfüllt. In Richtung des Grundwerkstoffes wurde keine weiteren Hämatitphasen in der Reaktionsschicht und den Oxidschichten analysiert. Dementsprechend muss innerhalb der Reaktionszone und den darunter liegenden Oxidschichten der Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} kontinuierlich absinken bis an der Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-29} vorliegt.

Die Abbildung 5.10 enthält einen vergrößerten Ausschnitt des isothermen Flächendiagramms Fe-Ca-Mg-O-S-H bei den realisierten Verbrennungsbedingungen zur detaillierten Darstellung einzelner, kleiner Phasenfelder.

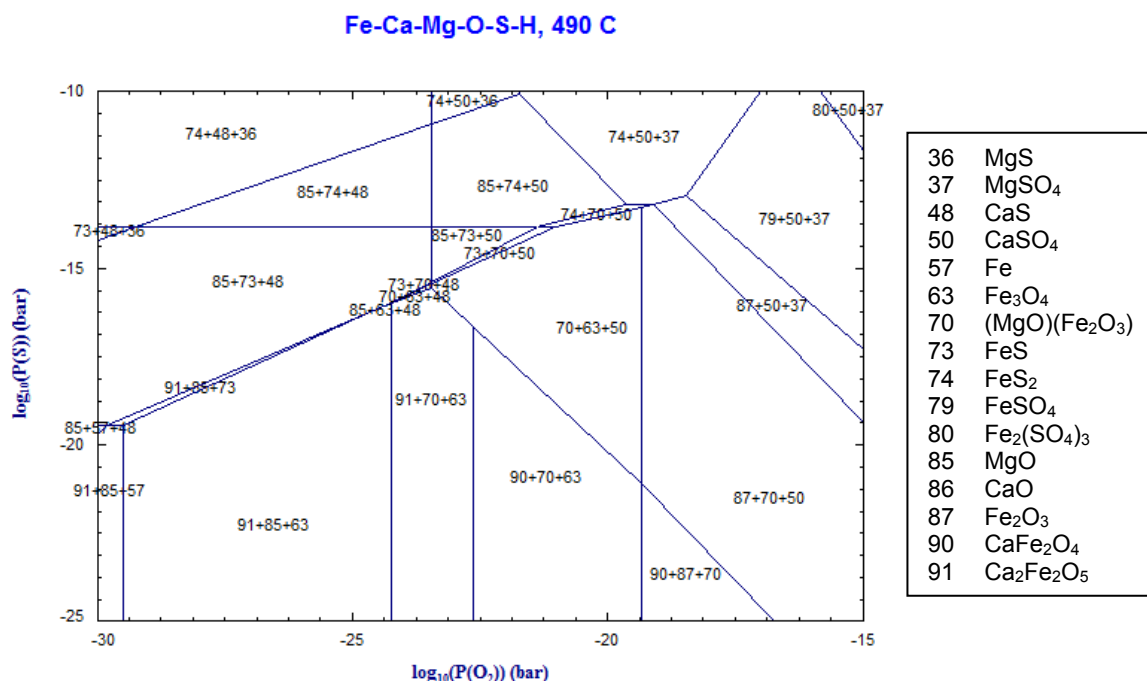


Abbildung 5.10: Detaillierung des isothermen Flächendiagramms Fe-Ca-Mg-O-S-H bei T = 490 °C und p = 1 bar

Anhand der Gesamtreaktionen wurde gezeigt, dass die Bildung von Pyrit unter Verbrauch von Troilit erfolgt. Aus der Abbildung 5.10 kann entnommen werden, dass zur Bildung von Troilit ein Schwefelpartialdruck $> 10^{-19}$ und zur Bildung von Pyrit ein Schwefelpartialdruck $> 10^{-14}$ Voraussetzung ist. In den EBSD/EDS-Analysen der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC (siehe Abbildung 4.38 und Abbildung 4.48) konnte Troilit in kristalliner Form jedoch kaum nachgewiesen werden. Dieser muss demzufolge überwiegend in nanokristalliner Form vorliegen und kann in der Tabelle 4.4 und Tabelle 4.6 den nichtbestimmbaren Phasenteilen zugeordnet werden. In der Abbildung 4.39 bis Abbildung 4.41 und Abbildung 4.49 bis Abbildung 4.51 sind in der Reaktionszone die Bereiche mit nanokristallinen und amorphen Bestandteilen deutlich sichtbar.

5.5 Reaktionen mit dem Grundwerkstoff (Schritt 4)

Im Kapitel 3.1.4 sind die analysierten Ausgangszusammensetzungen der Grundwerkstoffe beschrieben. Alle eingesetzten Werkstoffe bestehen überwiegend aus Eisen und unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihren Chromgehalt. Die niedriglegierten Werkstoffe 16Mo3 und 13CrMo4-5 weisen den geringsten Chromgehalt < 1 Ma.-% auf. Die Werkstoffe 10CrMo9-10 und 7CrMoVTiB10-10 verfügen über einen höheren Chromgehalt um 2 Ma.-%. In der Legierung VM12SHC beträgt der Chromgehalt 12 Ma.-%. Die genannten Hauptbestandteile der Werkstoffe stehen an der Grenzschicht Grundwerkstoff / Oxidschicht für Korrosionsprozesse zur Verfügung. Im Anhang 2 sind die Reaktionen der Legierungsbestandteile Eisen und Chrom mit den berechneten Gasphasen aus den einzelnen Verbrennungsbedingungen dargestellt.

Alle eingesetzten Werkstoffe bilden in Verbindung mit der Gasphase unter konventionellen Bedingungen (Nord- und Südseite) Magnetit, Graphit, Eisen-Chrom-Spinell und Troilit. Dabei wird mit zunehmendem Chromgehalt der Werkstoffe mehr Eisen-Chrom-Spinell und Graphit sowie weniger Magnetit gebildet. Die entstehenden Molanteile an Troilit sind gleichbleibend. Unter Oxyfuel-Bedingungen (Nord- und Südseite) werden Graphit, Magnetit und Eisen-Chrom-Spinell gebildet. Dabei bewirkt ein zunehmender Chromgehalt eine vermehrte Bildung von Eisen-Chrom-Spinell und eine sich verringernde Magnetitbildung. Die Generierung von Troilit erfolgt nicht.

An der Grenze Grundwerkstoff / Oxidschicht ist bei den realisierten Auslagerungsbedingungen ein Mindest-Sauerstoffpartialdruck von $> 10^{-29}$ erforderlich (siehe Abbildung 2.7), um die Oxidation von Eisen zu Magnetit hervorzurufen. Die Abbildung 5.11 zeigt das binäre Phasendiagramm des Systems Fe-Cr-S- O_2 beim genannten Sauerstoffpartialdruck und den realisierten Auslagerungsbedingungen.

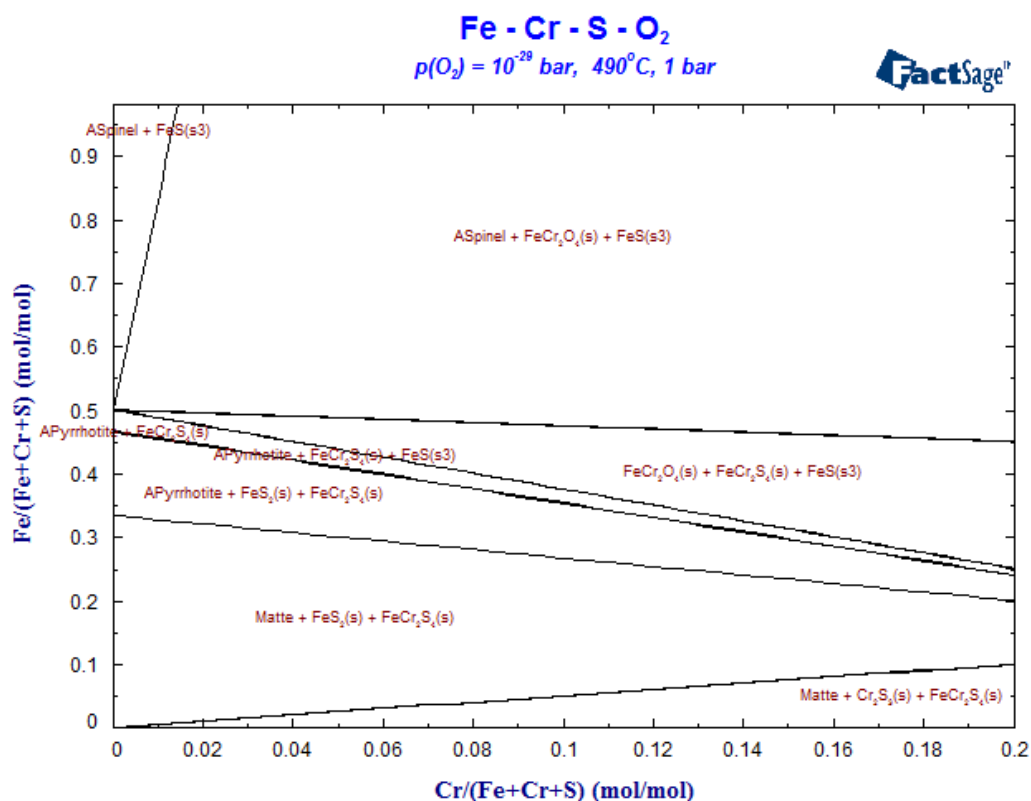


Abbildung 5.11: Phasendiagramm für das System Fe-Cr-S- O_2 bei $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar

Die eingesetzten Werkstoffe weisen neben Eisen als Hauptbestandteil Chromgehalte von 0,09 bis 12,01 Ma.-% auf. Dementsprechend befinden sich alle Korrosionssysteme auf der

eisenreichen Seite des Phasendiagramms. Unter Berücksichtigung des Sauerstoffpartialdruckes von 10^{-29} erfolgt für den Werkstoff 16Mo3 mit einem Chromgehalt von 0,1 Ma.-% die Bildung von Magnetit und Troilit. Höher chromlegierte Werkstoffe (13CrMo4-5, 10CrMo9-10, 7CrMoVTiB10-10, VM12SHC) bilden Magnetit, Eisen-Chrom-Spinell und Troilit bei den gegebenen Betriebsbedingungen.

Anhand der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Analysen (Kapitel 4.4) ist ersichtlich, dass bei allen Werkstoffen Eisen, Sauerstoff und Schwefel in der gesamten Oxidschicht vorhanden sind. Dementsprechend kann die Bildung von Magnetit und Troilit erfolgen. Die EBSD/EDS-Analysen (Kapitel 4.5) bestätigen das Vorhandensein. Die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Analysen zeigen bei allen Werkstoffen keinen Kohlenstoff innerhalb der Oxidschichten an. Kohlenstoff ist nur oberhalb der Oxid- / Ascheschicht ersichtlich (z.B. Abbildung 4.18 und Abbildung 4.23) und stammt von der Einbettmasse. Des Weiteren ist mit zunehmendem Chromgehalt der Werkstoffe auch Chrom in der Oxidschicht nachweisbar, so dass die Bildung von Eisen-Chrom-Spinell erfolgen kann.

5.6 Fazit thermochemische Modellierung

Die thermochemische Modellierung erfolgte anhand der in Abbildung 5.1 dargestellten vier Teilschritte, wobei die Teilschritte 1.1 und 1.2 die Modellierung der dem Rohrofen zugeführten Gasphase bis zum Erreichen der Werkstoffproben bei gegebenen thermodynamischen Randbedingungen umfassen. Im zweiten Schritt wurden die Reaktionen vorhandener Aschedepositionen mit der Gasphase beschrieben. Der anschließende Teilschritt 3 umfasst Reaktionen der entstandenen Elemente und Verbindungen mit der Asche- und Oxidschicht. Hierbei erfolgt die Ausbildung einer Reaktionsschicht in der die Aschepartikel und vorhandene Korrosionsprodukte der Oxidschicht umgesetzt wurden. Der vierte Teilschritt beinhaltet die Reaktionen der Gasphase mit den Legierungselementen Eisen und Chrom. In der Abbildung 5.12 ist das isotherme Flächendiagramm des Systems Fe-Ca-Mg-O-S-H für die realisierten Reaktionsbedingungen dargestellt.

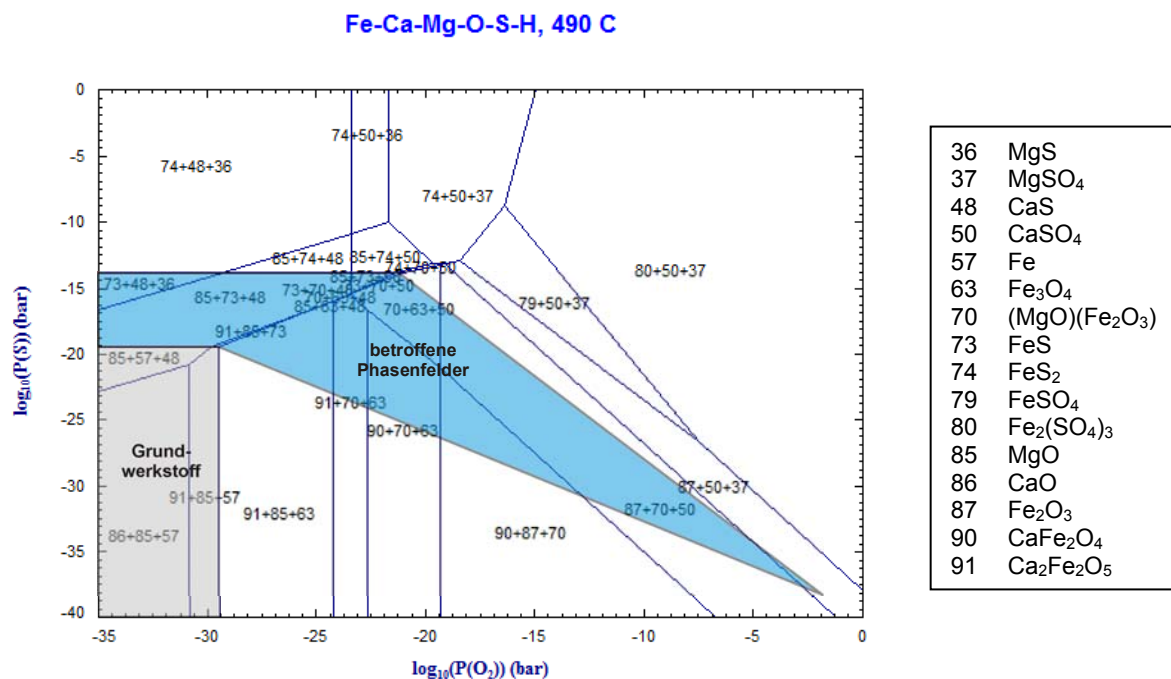


Abbildung 5.12: Isothermes Flächendiagramm des Systems Fe-Ca-Mg-O-S-H bei T = 490 °C und p = 1 bar

In Abhängigkeit der Partialdrücke von Sauerstoff und Schwefel sind in der Abbildung 5.12 die Bereiche des Grundwerkstoffes farblich hervorgehoben. Ist der Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-29}$ erfolgt keine Oxidation des Grundwerkstoffes. Reaktionen zwischen dem Eisen und Schwefel setzen erst bei Schwefelpartialdrücke $> 10^{-19}$ ein.

Des Weiteren wurde in den EBSD/EDS-Analysen keine Bildung von Pyrit (FeS_2) festgestellt, so dass der Schwefelpartialdruck an der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht $< 10^{-14}$ sein muss. Die Sauerstoff- und Schwefelpartialdrücke sind in der Tabelle 5.3 berechnet worden. Der Sauerstoffpartialdruck des Rauchgases beträgt 10^{-2} und der Schwefelpartialdruck 10^{-35} bis 10^{-38} . Aus diesen Erkenntnissen können die bei den vorliegenden Korrosionsprozessen tangierten Phasenfelder eingegrenzt werden (siehe Abbildung 5.12). Im Rahmen des Kapitels 6.5 werden die Modellierungsergebnisse und die werkstofftechnischen Analysen diskutiert.

6 Diskussion

Der Aufbau der Asche- und Oxidschichten sowie die eingetretenen Werkstoffverluste sind anhand der werkstofftechnischen Untersuchungen analysiert und in den Kapiteln 4.3 bis 4.6 beschrieben worden. Im Folgenden sollen die gewonnenen Erkenntnisse der werkstofftechnischen Untersuchungen anhand der Grundlagen und dem Stand des Wissens sowie der Modellierungsergebnisse diskutiert werden.

6.1 Parabolische Wachstumskonstanten und aufgetretene Werkstoffverluste

Die Auslagerung der Werkstoffproben erfolgte durch den kombinierten Einsatz einer realen Feuerungsanlage (500 kW_{th}-Technikumanlage) und einem Labor-Korrosionsversuchsstand. Die Gesamtauslagerungszeit betrug 1.110 Stunden, wobei 110 Stunden auf die reale Feuerung und 1.000 Stunden auf den Labor-Korrosionsversuchsstand entfielen. Während der 110-stündigen Auslagerung der Werkstoffe in der Technikumanlage erfolgte die Initiierung der Grundoxidschicht auf den Werkstoffproben. Die anschließende Auslagerung im Labor-Korrosionsversuchsstand, unter Einhaltung der realitätsnahen Versuchsbedingungen, diente dem weiteren Oxidschichtwachstum beziehungsweise dem Fortschreiten der Korrosionsprozesse.

In der Tabelle 4.7 sind die parabolischen Wachstumskonstanten für die Werkstoffe unter den realisierten Auslagerungsbedingungen berechnet worden. Die parabolischen Wachstumskonstanten liegen im Bereich von $1,18 \cdot 10^{-10}$ bis $6,93 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. In [62] wurde aus verschiedenen Veröffentlichungen parabolische Wachstumsraten für 0-2 % Chromstähle und für 9-12 % Chromstähle bei einer Temperatur von 500°C zusammengestellt. Für Werkstoffe mit 0-2 Ma.-% Chromgehalt liegen die parabolische Wachstumsraten zwischen 10^{-11} und $10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ und bei Chromgehalten von 9-12 Ma.-% bei rund $10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten parabolischen Wachstumskonstanten weisen die gleiche Größenordnung wie die in der Literatur verfügbaren parabolischen Wachstumsraten auf.

Alle Werkstoffe zeigen unter konventionellen Bedingungen (Nordseite) eine schlechtere Korrosionsbeständigkeit als unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite). Die Berücksichtigung von Aschedepositionen (Oxyfuel Südseite) führt zu einer Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe. Mit zunehmendem Chromgehalt der Werkstoffe erfolgt eine Angleichung der auftretenden Wandabzehrungen. Wahrscheinlich führt der steigende Chromgehalt zur Bildung von Eisen-Chrom-Spinell mit entsprechender Einschränkung des Massetransportes, jedoch nicht zur Ausbildung einer schützenden FeCr₂O₄-Schicht. Für die realisierten Auslagerungsbedingungen (T = 490°C, p = 1 bar) ist unter Oxyfuel-Bedingungen, sowohl mit als auch ohne Aschedepositionen, keine erhöhte Korrosion feststellbar.

In Kraftwerken anzutreffende übliche Abzehrungsraten betragen 44 µm / a beziehungsweise 7 µm / 1.110 h (siehe Tabelle 2.5) bei angenommenen 7.000 Betriebsstunden des Kraftwerksblockes. Die aus den gemessenen Oxidschichtdicken berechneten Wandstärkeverluste liegen zwischen 5,18 µm / 1.110 h und 48,27 µm / 1.110 h. Die Betrachtung der gemessenen Wandstärkeverluste zeigt noch weitaus höhere Abzehrungsraten auf (siehe Abbildung 4.54, 265 µm / 1.110 h bis 1.101 µm / 1.110 h). Sowohl die berechneten als auch die gemessenen Abzehrungsraten an den untersuchten Werkstoffen liegen über den zu erwartenden, normalbedingten Abzehrungsraten. Im Gegensatz dazu weisen die ermittelten parabolischen Wachstumskonstanten die gleiche Größenordnung wie die in der Literatur verfügbaren parabolischen Wachstumsraten auf. Dementsprechend kann geschlussfolgert werden, dass die untersuchten Korrosionsprozesse sich noch nicht in einem Langzeitgleichgewicht befinden. Dafür wären höhere Auslagerungsdauern erforderlich. In der Abbildung 6.1 ist diese Tatsache veranschaulicht.

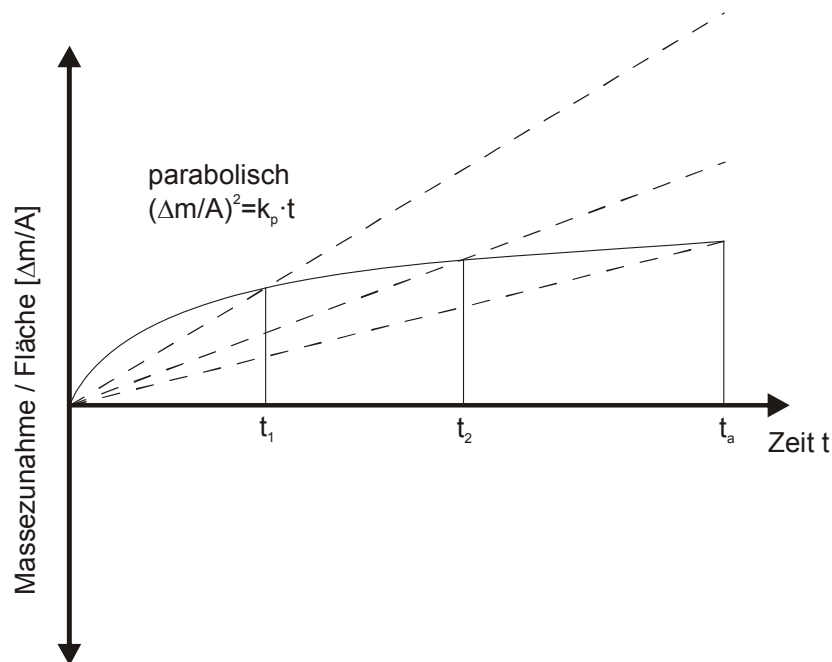


Abbildung 6.1: Schematische Einordnung der aufgetretenen Werkstoffverluste anhand des parabolischen Wachstumsgesetzes für Hochtemperaturprozesse

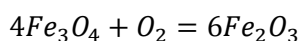
Die in Kraftwerken anzutreffende übliche Abzehrungsrate von $44 \mu\text{m} / \text{a}$ korrespondiert mit der Massezunahme zum Zeitpunkt t_a . Die an den Werkstoffen gemessenen und aus den Oxidschichtdicken berechneten Abzehrungsraten sind höher und entsprechen beispielsweise dem Zeitpunkt t_2 .

6.2 Herausbildung und Wachstum der Oxidschichten

6.2.1 Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4)

Die Oxidschichten, welche bei der realisierten Auslagerungstemperatur von 490°C entstehen können, sollten sich aus Hämatit und Magnetit zusammensetzen. In den Line-Scans der REM-Aufnahmen nach Auslagerung im Laborversuchsstand liegen Eisen und Sauerstoff parallel vor, so dass beide Eisenoxide vorhanden sein können. Jedoch zeigen die EBSD/EDS-Analysen der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC dass die aufgewachsenen Oxidschichten nur aus Magnetit bestehen. Dementsprechend muss an der Grenzschicht Grundwerkstoff / Oxidschicht ein Mindestsauerstoffpartialdruck $>10^{-29}$ (siehe Abbildung 2.7) vorliegen, so dass keine Bildung von Hämatit, jedoch die Bildung von Magnetit, erfolgen kann.

Hämatitphasen sind nur in den aufgelagerten Ascheschichten sowie in den ausgebildeten Reaktionsschichten zwischen Asche und Oxidschicht zu finden. Der Hämatit kann einerseits durch die angelagerte Asche mitgeliefert (siehe Tabelle 2.2) oder durch einen zur Grenzschicht Oxidschicht / Rauchgas zunehmenden Sauerstoffpartialdruck entsprechend der Gleichung 6.1 gebildet werden.



Der Aufbau der aufgewachsenen Oxide zeigt, dass die Oxidschichten nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit eine fortschreitende Kompaktierung unter Reduzierung der Porengrößen in den Oxidschichten erfahren haben. Dadurch ist die Einwärtsdiffusion korrosionsrelevanter Elemente, wie zum Beispiel von Sauerstoff, erschwert und es liegt ein niedriger Partialdruck der Gase vor. Gleichzeitig konnte die Bildung von Rissen (7CrMoVTiB10-10) beobachtet werden. Deren Ausbildung kann durch in die Oxidschicht eindringenden Wasserdampf oder Wachstumsspannungen in den Oxiden hervorgerufen werden und geht mit einer Erhöhung der Transportraten in den Oxidschichten und einer Zunahme der Korrosionsraten einher (siehe Kapitel 2.2.5.1).

6.2.2 Wüstit (Fe_xO)

Die vorliegenden REM-Untersuchungen an den einzelnen Werkstoffproben weisen unter allen Betriebsbedingungen Eisen und Sauerstoff, welche zur Bildung von Wüstit (Fe_xO) erforderlich sind, in der Oxidschicht auf. Die Bildung von Wüstit erfolgt jedoch erst ab einer Temperatur von 570 °C [47], [58]. Die realisierte Auslagerungstemperatur betrug 490 °C, so dass keine Wüstitbildung erfolgt sein kann. Die analysierten Phasenbestandteile aus den EBSD/EDS-Analysen der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC beinhalten ausschließlich Hämatit und Magnetit und bestätigen das Nichtvorhandensein von Wüstit in den Oxidschichten.

6.2.3 Eisen-Chrom-Spinell (FeCr_2O_4)

Die Bildung von Eisen-Chrom-Spinellen ist vom Chromgehalt der jeweiligen Legierungen, der Chrommobilität und der Temperatur abhängig. Chromgehalte < 2 Ma.-% führen zur Bildung eisenreicher, nicht schützender Oxidschichten. Mit zunehmendem Chromgehalt der Legierungen bis zu 12 Ma.-% werden chromreiche Oxidschichten gebildet, welche die Korrosionsraten erheblich reduzieren (siehe Kapitel 2.2.5.1). Es führt jedoch erst die Ausbildung einer geschlossenen Eisen-Chrom-Spinellschicht zum dauerhaften Schutz des Grundwerkstoffes.

Die Oxidschichten des Werkstoffes 16Mo3 besitzen aufgrund des geringen Chromanteiles in der Legierung keine Eisen-Chrom-Spinelle (Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4). Aus diesem Grund ist bei dem Werkstoff 16Mo3 keine Ausbildung einer schützenden Oxidschicht möglich, so dass der Korrosionsprozess ungehindert fortschreiten kann. Mit zunehmenden Chromgehalten in den Legierungen (13CrMo4-5, 10CrMo9-10, 7CrMoVTiB10-10) treten vereinzelt Eisen-Chrom-Spinelle in den Oxidschichten auf. Die Ausbildung solcher Oxidschichten behindert die Auswärtsdiffusion von Eisenkationen und damit das Oxidschichtwachstum. Das Fehlen einer zusammenhängenden einphasigen Eisen-Chrom-Spinellschicht bewirkt jedoch keine dauerhafte Schutzwirkung des Grundwerkstoffes. Der Werkstoff VM12SHC besitzt mit einem Chromanteil von 12 Ma.-% den höchsten Chromanteil aller eingesetzten Legierungen. Die aufgewachsenen Oxidschichten zeigen deutlich FeCr_2O_4 -Ausscheidungen, welche in eisenreiches Oxid eingelagert wurden (Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6). Die Ausbildung einer zusammenhängenden einphasigen Eisen-Chrom-Spinellschicht ist auch hier nicht ersichtlich. Demzufolge sind die aufgewachsenen Oxidschichten diffusionsbehindernd, aber nicht dauerhaft schützend. Des Weiteren lassen die Abbildung 4.43 und Abbildung 4.48 in Verbindung mit der Abbildung 4.29 und der Abbildung 4.30 unterhalb der Eisen-Chrom-Spinelle Chromverarmungszonen erkennen. Eindiffundierende Gasmoleküle und Ionen wandeln diese eisenreiche Zone in Magnetit um. Dieser Prozess findet solange statt bis wieder ein ausreichender Chromgehalt zur Verfügung steht, um neue Eisen-Chrom-Spinelle zu bilden.

Die zunehmende Ausscheidung von Eisen-Chrom-Spinellen mit steigendem Chromgehalt der Legierungen hat eine verbesserte Schutzwirkung des Grundwerkstoffes zur Folge. Die Ausbildung einer geschlossenen Eisen-Chrom-Spinellschicht, insbesondere beim Werkstoff VM12SHC, zum dauerhaften Schutz des Grundwerkstoffes erfolgt nicht. Ursache bei den Werkstoffen 16Mo3, 13CrMo4-5, 10CrMo9-10 und 7CrMoVTiB10-10 ist das fehlende

Chromangebot. Im Gegensatz dazu ist beim Werkstoff VM12SHC die geringe Auslagerungstemperatur von 490°C, die mit einer verschlechterten Chromdiffusion einhergeht, als Ursache zu nennen.

6.2.4 Sulfate und Sulfide (CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeS , FeS_2)

Die werkstofftechnischen Untersuchungen haben gezeigt, dass Schwefel bei den Werkstoffen 16Mo3, 13CrMo4-5, 10CrMo9-10 und 7CrMoVTiB10-10 unter allen Betriebsbedingungen bis an die Grenzschicht Grundwerkstoff / Oxidschicht vorliegt. Bei den niedriglegierten Werkstoffen steht der Schwefel für Korrosionsprozesse zur Verfügung. In den Asche- und Oxidschichten des Werkstoffes VM12SHC ist ebenfalls Schwefel vorhanden. Die zunehmende Ausscheidung von Eisen-Chrom-Spinellen behindert die Diffusion von Schwefel in Richtung des Grundwerkstoffes, so dass mögliche Reaktionen des Grundwerkstoffes mit Schwefel nur eingeschränkt ablaufen können.

Die Bereitstellung des Schwefels kann aus dem Rauchgas oder aus den Aschedepositionen erfolgen. Gasförmiger Schwefel wird als SO_2 , SO_3 oder H_2SO_4 an die Grenzfläche Rauchgas / Oxidschicht beziehungsweise Aschedeposition angeliefert. Aufgrund des Gefälles im Schwefelpartialdruck über die Oxidschicht kann der Schwefel in Richtung des Grundwerkstoffes diffundieren. In der Tabelle 5.3 sind die berechneten Schwefelpartialdrücke an der Grenzfläche Rauchgas / Oxidschicht beziehungsweise Aschedeposition dargestellt. Je nach Verbrennungsbedingung liegen die Schwefelpartialdrücke bei 10^{-35} bis 10^{-38} und die Sauerstoffpartialdrücke bei 10^{-15} . Die geringen Schwefelpartialdrücke in Verbindung mit den hohen Sauerstoffpartialdrücken bedingen überwiegend das Auftreten von Oxidationsreaktionen. Dementsprechend ist bei den gegebenen Bedingungen von einer guten Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe gegenüber gasförmigen Schwefel auszugehen. Es treten während dieses Diffusionsprozesses des gasförmigen Schwefels auch Reaktionen mit den Korrosionsprodukten und / oder den Aschedepositionen auf. Dabei erfolgt ein Einbau des Schwefels in feste Reaktionsprodukte, welche überwiegend Sulfate (CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) und vereinzelt Sulfide (FeS , FeS_2) sind. Der Einbau des Schwefels in die Festphase liefert eine direkte Schwefelquelle innerhalb der Asche- und Oxidschicht.

Darüber hinaus wird über die Aschedepositionen zusätzlicher in Festphasen gebundener Schwefel angeliefert. Der Schwefel kann dabei organisch gebunden oder in Form von Sulfiden oder Sulfaten vorliegen. Da durch die EBSD/EDS-Analysen an den Werkstoffen 16Mo3 und VM12SHC fast keine Sulfide in den Deckschichten bestimmt wurden, wird dieser feste Schwefel überwiegend in Form von Sulfaten (CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) transportiert. Im Weiteren können beispielsweise durch die Reaktion von MgSO_4 mit Fe_3O_4 SO_2 -haltige Gasphasen freigesetzt und die festen Phasen Fe_2O_3 , MgSO_4 und $(\text{MgO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ gebildet werden (siehe Kapitel 5.4). Dadurch steht eine weitere direkt in der Asche- und Oxidschicht befindliche Schwefelquelle zur Verfügung. Die entstehende schwefelhaltige Gasphase kann aufgrund des niedrigeren Partialdruckes an der Grenzfläche Metall / Oxidschicht einwärts diffundieren und mit der Oxidschicht oder dem Grundwerkstoff reagieren. Der in Richtung des Grundwerkstoffes abnehmende Sauerstoffpartialdruck und ein gleichzeitig zunehmender Schwefelpartialdruck begünstigen die Bildung von Sulfiden.

Darüber hinaus liegen in den Oxidschichten der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC amorphe Phasenanteile von 40-60 Ma.-% vor, welche Schwefel enthalten können. Diese amorphen Phasen sind mobil und können durch die Oxidschicht diffundieren, so dass der Schwefel für Korrosionsprozesse an der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht zur Verfügung steht.

Entsprechend den Bereitstellungspfaden von Schwefel für den Korrosionsprozess ist der als Festphase vorliegende Schwefel als sehr viel stärker korrosionsfördernd anzusehen. Deshalb sollten auf der Oxyfuel-Südseite die höchsten Abzehrungsraten zu verzeichnen sein. Aus der Abbildung 4.54 ist ersichtlich, dass die unter Oxyfuel-Bedingungen ausgelagerten Werkstoffproben unter Beteiligung von Aschedepositionen höhere Abzehrungsraten als die Werkstoffproben ohne Beteiligung von Aschedepositionen aufweisen.

6.2.5 Aufkohlung

Von den in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffen zeigt einzig der VM12SHC eine Aufkohlung des Grundmaterials. Dies war zu erwarten, da die hier aufgetretene Aufkohlung ($C > 3,5$ Atom-%) die Bildung von Karbiden erfordert. Im VM12SHC sind dies Chromkarbide. Die anderen untersuchten Werkstoffe enthalten nicht genügend Karbidbildner, um einen entsprechend hohen Kohlenstoffgehalt zu erreichen. Darüber hinaus ist die realisierte Auslagerungstemperatur von 490°C recht niedrig.

Die Aufkohlung des Grundwerkstoffes wird durch den Chromgehalt in der Legierung beeinflusst. Bei einem Chromgehalt von 11 Ma.-% in der Legierung wird das Maximum der Aufkohlungstiefe erreicht, bei höheren Chromgehalten sinkt durch die Ausbildung geschlossener chromreicher Schichten die Aufkohlungstiefe wieder. Die aufgewachsenen Oxidschichten auf dem Werkstoff VM12SHC zeigen deutlich FeCr_2O_4 -Ausscheidungen, welche in eisenreiches Oxid eingelagert wurden (Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6). Die Ausbildung einer zusammenhängenden einphasigen Eisen-Chrom-Spinellschicht ist nicht ersichtlich. Demzufolge sind die aufgewachsenen Oxidschichten zwar diffusionsbehindernd, aber dennoch können Kohlenstoff tragende Moleküle (z.B. CO_2 , CO , CH_4) beständig Kohlenstoff am Grundwerkstoff bereitstellen und den Aufkohlungsprozess weiter aufrecht erhalten. Die Permeation von Kohlenstoff erfolgt dabei durch Kohlenstoff tragende Moleküle, die über Poren und Risse in die Oxidschicht diffundieren und so bis zum Grundwerkstoff transportiert werden. Diese Defektstrukturen können durch Wachstumsspannung, thermische Beanspruchung oder in die Oxidschicht eindringenden Wasserdampf hervorgerufen werden, wobei Wasserdampf die Rissbildung induzieren kann (siehe Kapitel 2.2.5.1). Durch die Abbindung des Chroms in Form von Karbiden steht es nicht zur Bildung von schützenden Oxidschichten an der Oberfläche zur Verfügung. Darüber hinaus können die bereits gebildeten Carbide im Inneren der Werkstoffmatrix wieder selektiv oxidiert werden, so dass weitere Aufkohlung stattfinden kann.

Des Weiteren wurde bereits im Kapitel 2.2.5.2 diskutiert, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Grenzschicht Grundwerkstoff / Oxidschicht $> 10^{-29}$ sein muss, um Magnetit zu bilden und keine Bildung von Hämatit hervorzurufen. Diese niedrigen Sauerstoffpartialdrücke tragen zu einer hohen Stabilität von Kohlenstoffpartikeln bei, wodurch der Aufkohlungsprozess unterstützt wird.

6.3 Oxidschichtzusammensetzung und -aufbau

Die REM-Aufnahmen inklusive der EDX-LineScans zeigen, dass die aufgewachsenen Oxidschichten überwiegend aus den Elementen Eisen, Sauerstoff, Schwefel, Kalzium und Magnesium bestehen. Mit zunehmendem Chromgehalt der Werkstoffe ist auch Chrom in den Oxidschichten zu finden. Anhand der EBSD/EDS-Analysen konnten für die Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC die Phasen Magnetit, Hämatit, Ferrit und Chromit sowie teilweise Troilit als Bestandteile der Oxidschicht nachgewiesen werden. Dabei ist Magnetit der Hauptbestandteil der Oxidschichten, während der Hämatit nur im Bereich der Asche-, Reaktionsbeziehungsweise obersten Oxidschicht anzutreffen ist. Die aufgewachsenen Oxidschichten entsprechen damit den im Kapitel 2.2.5.1 bei Temperaturen unter 570°C zu erwartenden Oxidschichten bei Oxidationsprozessen. Aufgrund der Auslagerungstemperatur von 490°C kann die Bildung des Eisenoxids Wüstit ausgeschlossen werden.

Das Vorhandensein von Legierungselementen, wie beispielsweise Aluminium, Chrom, Mangan, Nickel, Silizium und Titan, verbessert das Oxidationsverhalten von Eisenlegierungen durch die Bildung hochstabiler Oxide. Insbesondere der Einsatz von Chrom führt zu deutlich reduzierten Korrosionsgeschwindigkeiten /58/. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe 16Mo3, 13CrMo4-5, 10CrMo9-10 und 7CrMoVTiB10-10 mit Chromgehalten von maximal 2 Ma.-% sollten eisenreiche Oxidschichten aufwachsen. Die Werkstoffe 10CrMo9-10 und 7CrMoVTiB10-10 sollten aufgrund ihres Chromanteils vereinzelt Eisen-Chrom-Spinelle in der direkt oberhalb des Grundwerkstoffes liegenden Oxidschicht aufweisen. An-

hand der LineScans konnte für die genannten Werkstoffe das parallele Vorliegen von Eisen, Chrom und Sauerstoff festgestellt werden. Dementsprechend können vereinzelt Eisen-Chrom-Spinelle gebildet worden sein (siehe Abbildung 4.23, Abbildung 4.24, Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27). Das geringe Angebot an Chrom bei diesen Werkstoffen führt jedoch nicht zur Ausbildung einer durchgehenden Eisen-Chrom-Spinellschicht. Die Diffusion von Eisenkationen wird dadurch kaum behindert, so dass der Korrosionsprozess weiterhin fortschreiten kann. Die Oxidschicht des Werkstoffes VM12SHC mit einem Chromanteil von 12 Ma.-% sollte sich aus einer dünnen Eisen-Chrom-Spinellschicht mit darüber befindlicher Magnetit- und Hämatitschicht zusammensetzen. Die LineScans dieses Werkstoffes VM12SHC (siehe Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30) zeigen ebenfalls das parallele Vorliegen von Eisen, Chrom und Sauerstoff, wobei die Chromanwesenheit in der Oxidschicht sehr vieldeutlicher ausgeprägt ist als bei den anderen Werkstoffen. Dementsprechend kann die Bildung von Eisen-Chrom-Spinell erfolgen. Jedoch ist die Ausbildung einer durchgehenden und damit schützenden Eisen-Chrom-Spinellschicht nicht ersichtlich. Ursache ist die geringe Auslagerungstemperatur von 490°C, die mit einer verschlechterten Chromdiffusion einhergeht und die Ausbildung einer geschlossenen Eisen-Chrom-Spinellschicht verhindert. Die Bildung reiner Chromoxide als Oxidschicht ist erst bei Chromgehalten > 14 Ma.-% möglich und kann für die eingesetzten Werkstoffe in Verbindung mit den Auslagerungsbedingungen und der Auslagerungszeit ausgeschlossen werden.

Korrosionsuntersuchungen chromhaltiger ferritischer Stähle in SO₂-haltiger Verbrennungsumgebung bei Temperaturen von 500°C haben gezeigt, dass bei Chromgehalten < 2,5 Ma.-% im Werkstoff eine dreischichtige Oxidschicht ausgebildet wird. Diese besteht aus einer äußeren Hämatitschicht mit Schwefel, einer mittleren Magnetitschicht und einer inneren Oxidschicht aus Fe, Cr, S und O. Schwefel lag in der äußeren Oxidschicht in Form von Sulfat sowie in der inneren Oxidschicht als Sulfid vor [69]. Die Werkstoffe 16Mo3, 13CrMo4-5, 10CrMo9-10 und 7CrMoVTiB10-10 weisen einen ähnlichen Oxidschichtaufbau auf. Die äußere Hämatitschicht ist nur marginal vorhanden, wobei dass Hämatit zum Teil durch Aschedepositionen angeliefert wurde. Die darunter liegende Oxidschicht besteht überwiegend aus Magnetit. Eine separate innere Oxidschicht ist nicht erkennbar. Bei den genannten Werkstoffen liegt Schwefel über die gesamte Oxidschicht bis an die Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht vor. Die Schwefelbindung erfolgt ebenfalls in Form von Sulfat in im Bereich der Hämatitschicht sowie der darunter befindlichen Magnetitschicht. Durch einen abnehmenden Sauerstoffpartialdruck und einen gleichzeitig steigenden Schwefelpartialdruck wird der Schwefel in Richtung des Grundwerkstoffes sulfidisch gebunden. Des Weiteren wurden anhand der EBSD-EDS-Analysen des Werkstoffes 16Mo3 erhebliche Massenanteile amorpher und nanokristalliner Phasen in der Oxidschicht analysiert. Diese Phasen können ebenfalls Schwefel enthalten, wobei der Schwefel sowohl sulfatisch als auch sulfidisch gebunden sein kann. Höhere Massenanteile von Chrom im Werkstoff führen nach [69], [70] zu einer dreischichtigen Oxidschicht mit einem anderen Aufbau der Einzelschichten. Die äußere Oxidschicht bestand nur aus Hämatit, die mittlere Oxidschicht aus (Fe, Cr)₃O₄ und die innere Oxidschicht aus Cr, S und O. Der erhöhte Chromanteil bewirkte eine Absenkung des Werkstoffabtrages. Die Oxidschicht des hier eingesetzten Werkstoffes VM12SHC besteht aus einer marginalen, äußeren Hämatitschicht und einer darunter liegenden überwiegend aus Magnetit sowie anteiligem Eisen-Chrom-Spinell bestehenden Oxidschicht. Schwefel liegt im Gegensatz zu [69], [70] bei diesem Werkstoff über die gesamte Oxidschicht vor und ist wie bei den anderen untersuchten Werkstoffen sulfatisch und sulfidisch gebunden. Die Oxidschicht des Werkstoffes VM12SHC enthält ebenfalls erhebliche Massenanteile amorpher und nanokristalliner Phasen, welche sulfatisch als auch sulfidisch gebundenen Schwefel enthalten können.

Der an der Grenzfläche Grundwerkstoff / Oxidschicht der untersuchten Werkstoffe vorliegende Schwefel kann Reaktionen mit dem Grundwerkstoff eingehen, eine Aufschwefelung des Grundwerkstoffes tritt jedoch nicht ein. Die Bildung niedrigschmelzender Sulfide oder Sulfate (siehe Tabelle 2.3) konnte aufgrund der Auslagerungstemperatur von 490°C nicht beobachtet werden.

Der Oxidschichtaufbau zeigt für den Werkstoff 16Mo3 auf der Oxyfuel-Nordseite und der Oxyfuel-Südseite ein stängeliges Kornwachstum in der äußeren Oxidschicht. Die Stangenform ist dabei auf der Nordseite deutlich stärker ausgeprägt. Des Weiteren ist für den Werkstoff VM12SHC auf der Oxyfuel-Nordseite ein orientiertes Aufwachsen der Oxidschichtkörner feststellbar. Die Stangenform und die Ausbildung des orientierten Aufwachsens ist möglicherweise eine Folge des realisierten Versuchsaufbaus in dem Labor-Korrosionsversuchsstand. Das fehlende Aschebett auf der Oxyfuel-Nordseite kann ein ungehemmtes, nach oben gerichtetes Kornwachstum ermöglichen. Hingegen bewirkt das Aschebett auf der Oxyfuel-Südseite ein anfänglich gerichtetes Kornwachstum. Mit Erreichen des Aschebettes wird ein weiteres gerichtetes Kornwachstum verhindert und es setzen Reaktionen zwischen Aschebett und Oxidschicht ein, die im Weiteren zur Ausbildung der Reaktionsschicht führen (siehe auch Kapitel 5.4).

6.4 Oxidschichtdicke

Die Dickenmessungen der auf den einzelnen Werkstoffproben aufgewachsenen Oxidschichten (siehe Abbildung 4.53) hat gezeigt, dass die Oxidschichtdicken unter Luft-Bedingungen sowie der unter Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite) ausgelagerten Proben vergleichbar sind. Hingegen zeigt sich bei den unter Oxyfuel-Bedingungen (Südseite) ausgelagerten Proben eine deutliche Zunahme der Oxidschichtdicke bei den einzelnen Proben. Diese Tatsache wurde auf das erweiterte Angebot an reaktionsfähigen Elementen und Verbindungen durch das Aschebett und dem infolge der ablaufenden Reaktionen starken Volumenzuwachs der Oxidschicht zurückgeführt.

Die anhand der EBSD/EDS-Analysen gemachten Beobachtungen der Oxidschichtdicken stehen im Gegensatz zu den Messungen an den lichtmikroskopischen Aufnahmen. Die Oxidschichtdicken sind bei dem Werkstoff VM12SHC sowohl auf der Nord- als auch auf der Süd-Seite vergleichbar mächtig. Hingegen sind die Oxidschichtdicken auf der Nord-Seite des Werkstoffes 16Mo3 dicker als auf der Süd-Seite. Im direkten Vergleich sind die gemessenen Oxidschichtdicken und die anhand der EBSD/EDS-Analysen ablesbaren Oxidschichtdicken auf der Nordseite vergleichbar. Die gemessenen Oxidschichtdicken auf der Süd-Seite fallen deutlich mächtiger aus als die anhand der EBSD/EDS-Analysen ablesbaren Oxidschichtdicken.

Im Zuge der Ausführungen im Kapitel 4.6 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Oxidschichten allgemein sehr mächtig erscheinen. Unter Berücksichtigung der lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde festgestellt, dass die ermittelten Oxidschichtdicken mit hohen Unsicherheiten verbunden sind. Hier ist insbesondere auf der Süd-Seite eine eindeutige Abgrenzung zwischen Oxidschicht und Ascheschicht nicht möglich. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind auf der Süd-Seite anteilig Reaktions- und Ascheschichten mit gemessen wurden. Dementsprechend sind die Messungen der Oxidschichtdicken mit Unsicherheiten verbunden. Auch das Vorliegen amorpher beziehungsweise nanokristalliner Phasenanteile kann zur Unsicherheit bei den Schichtdickenmessungen beigetragen haben.

6.5 Vergleich werkstofftechnische Analysenergebnisse und thermochemische Modellierung

Im Kapitel 5 erfolgte die thermochemische Modellierung der Korrosionsvorgänge. Dabei wurde die modellhafte Abbildung der Korrosionsprozesse in vier Teilschritte gegliedert:

- | | |
|-----------|--|
| Schritt 1 | Modellierung der dem Rohrofen zugeführten Gasphase bis zum Erreichen der Werkstoffproben bei gegebenen thermodynamischen Randbedingungen |
| Schritt 2 | Reaktionen vorhandener Aschedepositionen mit der Gasphase |
| Schritt 3 | Reaktionen der entstandenen Elemente und Verbindungen mit der Asche- und Oxidschicht |
| Schritt 4 | Reaktionen der Gasphase mit den Legierungselementen Eisen und Chrom |

Der Vergleich zwischen den werkstofftechnischen Analysenergebnisse und der thermochemischen Modellierung soll anhand der aufgetretenen Feststoffphasen durchgeführt werden. Feststoffphasen lagen in den Modellierungsschritten 2 bis 4 vor.

Die im zweiten Modellierungsschritt betrachteten Reaktionen führten zur Umwandlung der vorhandenen Aschedepositionen. Dabei wurden die Molanteile vorhandener Phasen verändert oder neue Feststoffphasen gebildet. Unter beiden Betriebsbedingungen nahmen die Anteile an CaSO_4 und MgSO_4 zu, während der Anteil an SiO_2 geringfügig abnahm. Die REM-Aufnahmen inklusive der EDX-LineScans der untersuchten Werkstoffe (z.B. Abbildung 4.18, Abbildung 4.27, Abbildung 4.30) zeigen ebenfalls Kalzium, Magnesium, Schwefel und Sauerstoff, so dass das Vorhandensein von Kalzium- und Magnesiumsulfat bestätigt werden kann.

Entsprechend den quantitativen Phasenanalysen der Tabelle 4.1 und der Tabelle 4.2 ist Hämatit direkt in den Aschen vorhanden. Darüber hinaus erfolgt unter Oxyfuel-Verbrennungsbedingungen die Bildung zusätzlicher Hämatit-Anteile. Anhand der REM-Aufnahmen inklusive der EDX-LineScans der untersuchten Werkstoffe ist ersichtlich, dass über die gesamte Oxidschicht Eisen und Sauerstoff vorliegen. Darüber hinaus wurden in den EBSD/EDS-Analysen der Werkstoffe 16Mo3 und VM12SHC (siehe Tabelle 4.4 und Tabelle 4.6) Hämatit-Phasen in dem den Modellierungsschritt 2 betreffenden Bereichen detektiert. Dementsprechend kann auch die Bildung von Hämatit bestätigt werden.

Brownmillerit, Magnesiumoxid, Kalziumkarbonat und der in der Asche aus konventioneller Verbrennung stammende Dolomit wurden komplett umgewandelt. Vor allem durch die Umwandlung des Brownmillerit entstanden bei der Modellierung die Phasen Al_2SiO_5 sowie $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Die EDX-LineScans der untersuchten Werkstoffe weisen Aluminium, Magnesium sowie Silizium auf, so dass die Bildung der Phasen Al_2SiO_5 sowie $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ möglich ist.

Im Modellierungsschritt 3 wurden die Reaktionen der entstandenen Elemente und Verbindungen mit der Asche- und Oxidschicht betrachtet. Dabei wurde festgestellt, dass die Feststoffphasen der Asche- und Oxidschicht in Verbindung mit der Gasphase umgewandelt werden. Insbesondere wird die Bildung von Kalziumsulfat und Magnetit hervorgerufen. Die EDX-LineScans der Abbildung 4.18, Abbildung 4.27 und Abbildung 4.30 zeigen das Vorhandensein von Kalzium, Schwefel und Sauerstoff im Bereich der Reaktionsschicht an, was auf die Bildung von CaSO_4 hinweist. Das gleichzeitige Vorhandensein von Eisen und Sauerstoff in den EDX-LineScans (siehe Abbildung 4.18, Abbildung 4.21, Abbildung 4.24, Abbildung 4.27, Abbildung 4.30) und die analysierten Hämatitphasen der EBSD/EDS-Untersuchungen (siehe Tabelle 4.4 und Tabelle 4.6) sind konform zu den Modellierungsergebnissen. Ein weiteres Modellierungsergebnis im Schritt 3 ist die Bildung von Pyrit (FeS_2) unter Verbrauch von Troilit (FeS). Die Pyritbildung ist aufgrund der Zunahme des Schwefelpartialdruckes ($p_S = 1,873 \text{ (exp-14)}$) im Korrosionssystem möglich. Das Ergebnis kann anhand der EBSD/EDS-Analysen sowie der REM-Aufnahmen inklusive der EDX-LineScans der untersuchten Werkstoffe bestätigt werden. In den Oxidschichten (siehe Tabelle 4.4 und Tabelle 4.6) konnte kein Troilit nachgewiesen werden. Gleichzeitig zeigen die REM-Aufnahmen in-

klusive der EDX-LineScans der untersuchten Werkstoffe (Abbildung 4.18, Abbildung 4.21, Abbildung 4.24, Abbildung 4.27, Abbildung 4.30) das Vorhandensein von Eisen und Schwefel bei gleichzeitigem Absinken des Sauerstoffanteils an. Hier muss der Schwefel als Sulfid vorliegen.

Der vierte Modellierungsschritt beinhaltete die Reaktionen der Gasphase mit den Legierungselementen Eisen und Chrom. Alle betrachteten Auslagerungsbedingungen führten zur Bildung von Magnetit und Eisen-Chrom-Spinell. Die dazu erforderlichen Elemente Eisen, Sauerstoff und Chrom wurden durch die REM-Untersuchungen inklusive der EDX-LineScans nachgewiesen. Darüber hinaus sind die Phasen Magnetit, Ferrit und Chromit anhand der EBSD/EDS-Analysen (siehe Tabelle 4.4 und Tabelle 4.6) detektiert worden. Die Bildung von Troilit erfolgt an der Grenzschicht Grundwerkstoff/Oxidschicht unter Oxyfuel-Bedingungen nicht. Dementsprechend muss der Schwefelpartialdruck für die Oxyfuel-Korrosionssysteme an der genannten Grenzschicht $<10^{-19}$ sein.

Im Kapitel 5.6 wurden anhand des isothermen Flächendiagramms für das System Fe-Ca-Mg-O-S-H die für die Korrosionsprozesse betroffenen Phasenfelder dargestellt. Die entsprechend der thermochemischen Modellierung vorhandenen Phasen konnten im Rahmen der werkstofftechnischen Analysen ebenfalls detektiert werden.

In der Abbildung 6.2 ist das genannte isotherme Flächendiagramm bei den Auslagerungsbedingungen ($T = 490^\circ\text{C}$, $p = 1$ bar) ohne Einbezug von Wasser dargestellt.

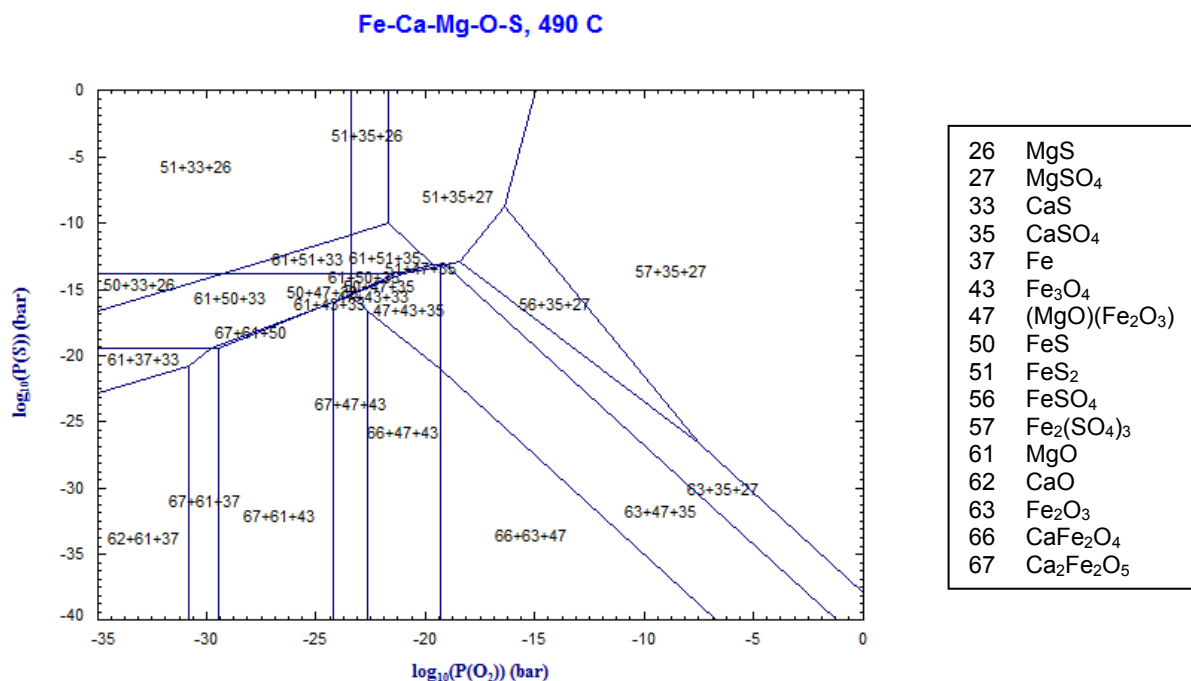


Abbildung 6.2: Isothermes Flächendiagramm Fe-Ca-Mg-O-S für $T = 490^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar

Das isotherme Flächendiagramm für das System Fe-Ca-Mg-O-S zeigt die gleichen Feststoffphasenfelder wie das System mit Einbezug von Wasser. Beinhaltet das Verbrennungssystem jedoch Wasser, wird dieses im Rauchgas als Wasserdampf, Schwefelsäure oder andere wasserstoffhaltige Spezies eingebracht. Die anlagentechnische Umsetzung des Oxyfuel-Prozesses bewirkt aufgrund der Rauchgasrezirkulation eine Erhöhung des Wasserdampfanteils im Rauchgas. Wie bereits in Kapitel 2.2.5.1 beschrieben, führt die Anwesenheit von Wasserdampf bei den meisten technischen Stählen zu erhöhten Oxidationsgeschwindigkeiten als in trockenen Sauerstoff oder an Luft. Der Wasserdampf kann sowohl den Grundwerkstoff oxidieren als auch rissbildend in der Oxidschicht wirken. Stähle mit Chrom-

gehalten von 0-2 % zeigen einen geringen Widerstand gegen Korrosion in wasserdampfhaltigen Atmosphären /61/. Der Einsatz höher legierter Stähle mit Chromgehalten von 2-9 % Chrom bewirkt erst oberhalb von 600°C eine signifikante Abnahme der Oxidschichtdicken. Im darunter liegenden Temperaturbereich ist ein ähnliches Verhalten wie bei niedriglegierten Werkstoffen feststellbar, wobei die Ausbildung überwiegend aus Hämatit bestehender, nicht schützender Oxidschichten stattfindet. Höhere Chromgehalte im Werkstoff (9-12 % Chrom) führen bei Temperaturen oberhalb 600°C zu weiter sinkenden Oxidschichtdicken /60/, /61/. Der Erhöhung des Wasserdampfanteils im Rauchgas kann durch die Integration der Braunkohlevortrocknung in den Kraftwerksprozess entgegengewirkt werden. Durch den Trocknungsprozess wird der Braunkohle Wasser entzogen. Die Kondensationsenthalpie des aus dem Kohlewasser entstehenden Dampfes kann dann beispielsweise zur Aufheizung des Speisewassers im Bereich der Niederdruckvorwärmung, zur Trocknerbeheizung oder zur Stromerzeugung eingesetzt werden /91/, /92/. Die Integration dieses Verfahrensschrittes bewirkt eine Absenkung des Wasserdampfanteils im Rauchgas, was wiederum die Korrosionskinetik reduzieren würde.

6.6 Gesamtbewertung und Einordnung der Korrosionsprozesse in die Grundtypen der Hochtemperaturkorrosion

Es lässt sich zusammenfassen, dass die aufgewachsenen Oxidschichten überwiegend aus Magnetit bestehen. Hämatitphasen sind nur in den aufgelagerten Ascheschichten sowie in den ausgebildeten Reaktionsschichten zwischen Asche und Oxidschicht ersichtlich. Wüstit liegt aufgrund der geringen Auslagerungstemperatur nicht vor. Mit zunehmendem Chromgehalt der Werkstoffe kommt es zur Bildung von Eisen-Chrom-Spinellen, ohne Ausbildung einer schützenden Deckschicht. In der Abbildung 2.22 wurde gezeigt, dass die parabolischen Wachstumskonstanten von Stählen mit einem Chromgehalt von 6-9 Ma.-% im Temperaturbereich von 550-650°C konstant sind. Chromgehalte von 9-12 Ma.-% bewirken im genannten Temperaturbereich ein anomales Oxidationsverhalten der Stähle. Dabei führen höhere Temperaturen zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit. Bei Temperaturen von 550°C erfolgt die Oxidation der chromreichen Karbide, so dass eine nicht schützende Oxidschicht ausgebildet wird. Mit steigender Temperatur wird die Chrommobilität erhöht. Chrom wird als FeCr_2O_4 oder als Cr_2O_3 in die Oxidschicht eingelagert und bewirkt eine Absenkung der Korrosionsraten /63/, /64/. Mit Hilfe der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Temperaturen ($T = 490^\circ\text{C}$) auch für Werkstoffe mit Chromgehalten von 0,1-6 Ma.-% Chrom konstante parabolische Wachstumsraten auftreten. Es konnten keine Vorteile im Hinblick auf geringere Korrosionsraten analysiert werden. Inwiefern die Werkstoffe bei der Temperatur von 490°C auch ein anomales Oxidationsverhalten aufweisen, müsste in separaten Untersuchungen analysiert werden. Dementsprechend kann die Abbildung 2.22 wie folgt erweitert werden.

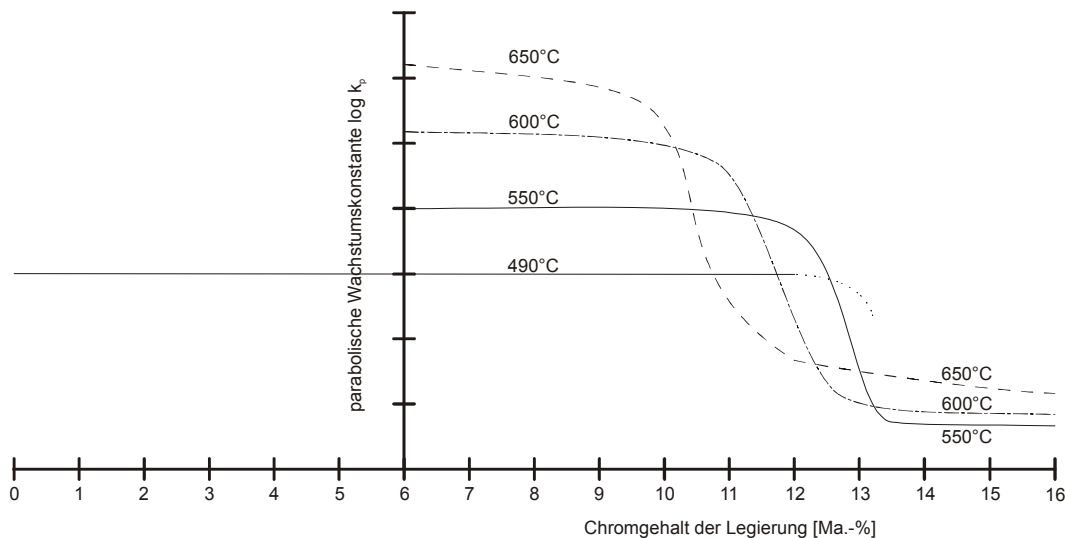


Abbildung 6.3: Erweiterung der schematischen Darstellung der parabolischen Wachstumskonstante als Funktion des Chromgehaltes im Temperaturbereich von 550-650°C (nach /63/)

Schwefelbedingte Korrosion ist bei allen Werkstoffen anzutreffen. Dabei ist der als Festphase sowie der amorph gebundene Schwefel in den Asche- und Oxidschichten als primäre Schwefelquelle anzusehen. Aufkohlungsprozesse konnten nur am Werkstoff VM12SHC nachgewiesen werden, wobei der Chromanteil von 12 Ma.-% in dieser Legierung ausreichend Karbidbildner für den Aufkohlungsprozess zur Verfügung stellt.

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse zu den vorliegenden Korrosionsprozessen und den bisher unbekanntem Einflussgrößen wie Asche, vorhandene Ablagerungen und Schichtwachstum ist eine bessere Eingrenzung der entsprechend Abbildung 2.18 vorgenommenen

Einordnung der ablaufenden Korrosionsprozesse möglich. Die primäre Korrosion der untersuchten Werkstoffe erfolgt durch Oxidationsprozesse, so dass der in Abbildung 6.4 farblich gekennzeichnete Bereich für diese Arbeit als maßgeblich zu betrachten ist.

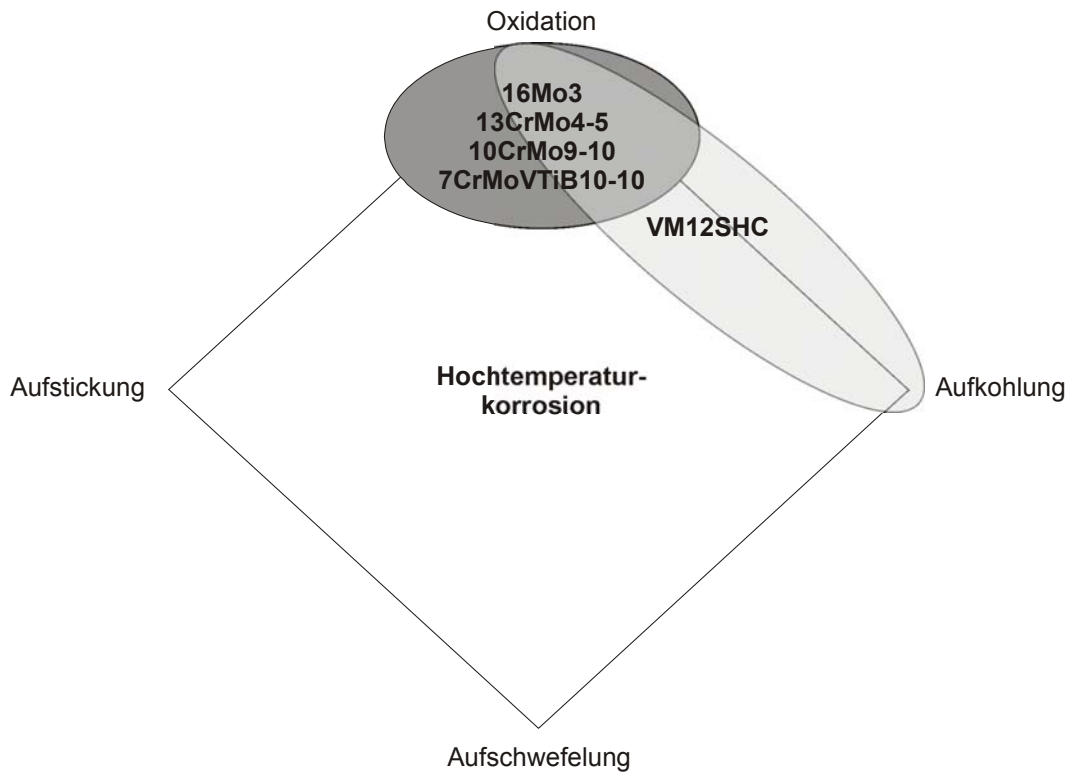


Abbildung 6.4: Einordnung der analysierten Hochtemperaturkorrosionsprozesse in die vier Grundtypen der Hochtemperaturkorrosion

Anhand der Untersuchungsergebnisse aus der Abbildung 4.53 und der Abbildung 4.54 sowie der Tabelle 4.7 kann im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe ein Ranking abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung der Beschaffungskosten für die untersuchten Werkstoffe ist eine Erweiterung in Form eines kommerziellen Rankings in Tabelle 6.1 dargestellt.

Werkstoff	Ranking nach Abbildung 4.54	kommerzielles Ranking
16Mo3	2	2
13CrMo4-5	1	1
10CrMo9-10	4	3
7CrMoVTiB10-10	3	4
VM12SHC	3	5

Tabelle 6.1: Werkstoffranking hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit nach 1.110 Stunden Auslagerungszeit unter den gegebenen Auslagerungsbedingungen (1 - gut, 5 - schlecht)

Entsprechend dem Ranking nach Abbildung 4.54 weist der Werkstoff 13CrMo4-5 die beste Korrosionsbeständigkeit für die durchgeführten Korrosionsuntersuchungen auf. Im Gegen-

satz dazu zeigt der Werkstoff 10CrMo9-10 die geringste Beständigkeit gegenüber einem Korrosionsangriff. Die erwartete abnehmende Korrosionsaktivität bei steigendem Chromgehalt in den Legierungen und größeren Auslagerungszeiten durch die Bildung einer schützenden Eisen-Chrom-Spinellschicht ist aufgrund der geringen Auslagerungstemperatur von 490°C nicht eingetreten. Dementsprechend ist der Werkstoff VM12SHC mit einem Chromanteil von 12 Ma.-% nur im Mittelfeld wiederzufinden. Die Berücksichtigung der Beschaffungskosten führt zu einer Verschiebung im Ranking, da die Beschaffungskosten für die Werkstoffe mit zunehmendem Chromgehalt ansteigen. Das Preis- / Leistungsverhältnis ist beim Werkstoffe 13CrMo4-5 am besten, gefolgt vom Werkstoff 16Mo3. Diese Werkstoffe können unter den realisierten Bedingungen ohne Einschränkungen hinsichtlich der Lebensdauer und der Kosten eingesetzt werden. Der Werkstoff 10CrMo9-10 weist teilweise höhere Korrosionsraten als die Werkstoffe 7CrMoVTiB10-10 und VM12SHC auf, ist jedoch deutlich kostengünstiger zu beschaffen. Deshalb erfolgt im kommerziellen Ranking die Einordnung des Werkstoffes 10CrMo9-10 vor den Werkstoffen 7CrMoVTiB10-10 und VM12SHC.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dampferzeuger-Werkstoffe mit Chromgehalten von 0,1 bis 12 Ma.-% hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens unter konventionellen und Oxyfuel-Betriebsbedingungen untersucht. Dabei stand neben der Gasphasenkorrosion auch die Korrosion unter Beteiligung von Aschedepositionen im Fokus der Untersuchungen. Die Auslagerung der Werkstoffe erfolgte durch eine kombinierte Versuchsanordnung aus Technikumanlage und einem eigens errichteten Labor-Korrosionsversuchsstand, wobei eine Gesamtauslagerungsdauer von 1.110 Stunden realisiert wurde. Dabei konnte das in der Technikumanlage begonnene Schichtwachstum im Labor-Korrosionsversuchsstand erfolgreich weitergeführt werden. Mit Hilfe der kombinierten Versuchsanordnung, insbesondere des Labor-Korrosionsversuchsstandes, konnten reale Betriebsbedingungen erfolgreich simuliert werden.

Nach erfolgter Auslagerung in der Feuerungsanlage zeigten die Proben beginnende Korrosionserscheinungen an den Werkstoffoberflächen. Die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Werkstoffproben hinsichtlich des Korrosionsverhaltens ließen jedoch kaum Unterschiede zwischen höher und niedrig legierten Werkstoffen erkennen. Wie bei anderen Autoren konnte nur am Werkstoff mit 9-12 Ma.-% Chromgehalt (Werkstoff VM12SHC) Aufkohlung festgestellt werden. Dabei hat die Aufkohlungstiefe gegenüber den Proben nach 110 Stunden Auslagerungszeit unter allen Betriebsbedingungen zugenommen.

Die werkstofftechnischen Analysen nach der Auslagerung im Labor-Korrosionsversuchsstand zeigte eine deutliche Abnahme großer Poren in den Oxidschichten. Die Anwesenheit von Aschedepositionen führt zur Ausbildung dickerer Oxidschichten. Ursache sind Reaktionen zwischen den gebildeten Oxidschichten und den angelagerten Aschepartikeln unter Ausbildung einer Reaktionsschicht. Die bei steigendem Chromgehalt in den Werkstoffen zu erwartende Abnahme der Korrosionsaktivität durch die Bildung einer schützenden Eisen-Chrom-Spinellschicht ist aufgrund der geringen Auslagerungstemperatur von 490°C nicht eingetreten.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Temperaturen ($T = 490^{\circ}\text{C}$) auch für Werkstoffe mit Chromgehalten von 0,1-6 Ma.-% Chrom konstante parabolische Wachstumsraten auftreten. Es konnten keine Vorteile im Hinblick auf geringere Korrosionsraten analysiert werden. Inwiefern die Werkstoffe bei der Temperatur von 490°C auch ein anormales Oxidationsverhalten aufweisen, könnte im Rahmen einer separaten Arbeit erforscht werden.

Sowohl die berechneten als auch die gemessenen Abzehrungsraten an den untersuchten Werkstoffen liegen über den zu erwartenden, normalbedingten Abzehrungsraten, sind jedoch als nicht kritisch einzustufen. Für die realisierten Auslagerungsbedingungen ($T = 490^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) ist unter Oxyfuel-Bedingungen, sowohl mit als auch ohne Aschedepositionen, keine erhöhte Korrosion feststellbar. Die ermittelten parabolischen Wachstumskonstanten weisen die gleiche Größenordnung wie die in der Literatur verfügbaren parabolischen Wachstumsraten auf. Dementsprechend befanden sich die untersuchten Korrosionsprozesse sich noch nicht in einem Langzeitgleichgewicht.

Die untersuchten Werkstoffe wurden im Hinblick auf ihre Korrosionsbeständigkeit anhand der Untersuchungsergebnisse eingestuft. Darüber hinaus erfolgte unter Berücksichtigung der Beschaffungskosten für die untersuchten Werkstoffe eine Erweiterung in Form eines kommerziellen Rankings. Der Werkstoff 13CrMo4-5 und 16Mo3 weisen das beste Preis- / Leistungsverhältnis auf. Diese Werkstoffe können unter den realisierten Bedingungen ohne Einschränkungen hinsichtlich der Lebensdauer und der Kosten eingesetzt werden. Der Werkstoff 10CrMo9-10 weist teilweise höhere Korrosionsraten als die Werkstoffe 7CrMoVTiB10-10 und VM12SHC auf, ist jedoch deutlich kostengünstiger zu beschaffen. Deshalb erfolgt im kommerziellen Ranking die Einordnung des Werkstoffes 10CrMo9-10 vor den Werkstoffen 7CrMoVTiB10-10 und VM12SHC.

8 Literaturverzeichnis

- /1/ International Energy Agency IEA: World Energy Outlook 2010, ISBN 978-92-640-8624-1, Paris 2010
- /2/ Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit: Energiereport IV – Die Entwicklung der Energiemärkte bis zum Jahr 2030 Köln, Basel 2005
- /3/ Beyond Petroleum BP: BP Statistical Review of World Energy 2011, London 2011
- /4/ Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: Energiedaten – Nationale und Internationale Entwicklung, <http://www.bmwi.de/BMWi/Navigation/Energie/Statistik-und-Prognosen/energiedaten.html>, 2011
- /5/ Kleinwächter, L.: Deutsche Energiepolitik, ISBN 3-932502-50-7, TASTOMAT Druck GmbH, Eggersdorf 2007
- /6/ Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen AGBE e.V.: Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland 1990-2010, Berlin 2011
- /7/ Bundesverband Braunkohle DEBRIV: Braunkohle in Deutschland 2010, Köln 2011
- /8/ United Nations Framework Convention on Climate Change UNCCC: Outcome of the work of the Ad Hoc Working Group on long-term Cooperative Action under the Convention, Cancun 2010
- /9/ Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC: Climate Change 2007 Mitigation, ISBN 978-0-521-88011-4, Cambridge University Press, New York 2007
- /10/ Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie BMWi: Leuchtturm COORETEC - Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen, Forschungsbericht Nr. 566, Berlin 2007
- /11/ Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie BMWi: Empfehlungen des COORETEC-Beirates zur Förderung von Forschung und Entwicklung CO₂-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien und CO₂-Abscheide- und Speichertechnologien, Berlin 2009
- /12/ Zentrum für Energieforschung ZEF: Endbericht Neubau fossil gefeuerter Kraftwerke - Versorgungssicherheit, Wirtschaftlichkeit, CO₂-Reduzierung, Stuttgart 2006
- /13/ U. S. Department of Energy: Carbon Sequestration Program: Technology Program Plan, DOE/NETL-2011/1464, Pittsburgh Februar 2011
- /14/ World Resources Institut: CCS Guidelines - Guidelines for Carbon Dioxide Capture, Transport, and Storage, ISBN 978-1-56973-701-9, Washington 2008
- /15/ Metzger, K.: 725°C Teststrecke im GKM in VDI-Berichte 2102 Schadensanalyse in Kraftwerken – Fortschrittliche Technologien 700 Grad und Oxyfuel, 36. VDI-Jahrestagung, ISBN 978-3-18-092102-0, VDI-Verlag, Düsseldorf 2010
- /16/ Stein-Brzozowska, G.; Miller, E.; Kull, R.; Maier, J.; Scheffknecht, G.: Vergleich der am IVD untersuchten Vorgehensweise zur Bestimmung der Korrosionsmechanismen an ausgewählten Überhitzerwerkstoffen unter Oxyfuel-Bedingungen in Beckmann, M.; Hurtado, A.: Kraftwerkstechnik – Sichere und nachhaltige Energieversorgung, ISBN 978-3-935317-42-9, TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Dresden 2009
- /17/ Kull, R.; Stein-Brzozowska, G.; Maier, J.; Scheffknecht, G.; Schopf, A.; Theye, T.; Masonne, H.-J.: Corrosion of superheater materials under oxyfuel conditions, 1st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus 2009
- /18/ Schütze, M.; Donchev, A.; Schmidt, G.; Röhrig, M.; Gansler, S.; Husemann, R.-U.: Korrosionsverhalten verschiedener Werkstoffe unter Oxyfuelbedingungen in VDI-Berichte 2102 Schadensanalyse in Kraftwerken – Fortschrittliche Technologien 700 Grad und Oxyfuel, 36. VDI-Jahrestagung, ISBN 978-3-18-092102-0, VDI-Verlag, Düsseldorf 2010
- /19/ Quadackers, W. J.; Olszewski, T.; Piron-Abellan, J.; Singheiser, L.: Oxidation of metallic materials in simulated CO₂/H₂O-rich service environments relevant to an oxyfuel plant in VDI-Berichte 2102 Schadensanalyse in Kraftwerken – Fortschrittliche Technologien 700 Grad und Oxyfuel, 36. VDI-Jahrestagung, ISBN 978-3-18-092102-0, VDI-Verlag, Düsseldorf 2010

- /20/ Huenert, D.; Kranzmann, A.: Influence of pressure and chromium content on corrosion reactions at 600°C in a CO₂-H₂O atmosphere, in Corrosion Conference, New Orleans 2008
- /21/ Huenert, D.: Korrosionsprozesse von ferritisch-martensitischen Stählen in H₂O-CO₂ Atmosphären, BAM-Dissertationsreihe Band 61, ISBN 978-3-9813550-4-8, Berlin 2010
- /22/ Davis, C.: Impact of Oxyfuel Operation on Corrosion in Coal fired Boilers based on Experience with E.ON's 1 MW_{th} Combustion Test Facility, IEAGHG Special Workshop on SO₂/SO₃/Hg/Corrosion issue under Oxyfuel Combustion Conditions, London 2011
- /23/ Kiga, T.: Experimental Study Results on Corrosion Issues in Oxyfuel Combustion Process, IEAGHG Special Workshop on SO₂/SO₃/Hg/Corrosion issue under Oxyfuel Combustion Conditions, London 2011
- /24/ Kung, S. C.: Fireside Corrosion in Oxy and Air-firing Combustion Environments, IEAGHG Special Workshop on SO₂/SO₃/Hg/Corrosion issue under Oxyfuel Combustion Conditions, London 2011
- /25/ Jacoby, J.; Burchardt, U.; Giering, R.; Anheden, M.: Test Measurements Concept and Investigations in the Oxyfuel Pilot plant in Schwarze Pumpe, 1st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus 2009
- /26/ Burchardt, U.; Lysk, S.; Kosel, D.; Biele, M.; Jacoby, J.: Betriebserfahrungen und Ergebnisse aus der Oxyfuel-Forschungsanlage von Vattenfall, in Beckmann, M.; Hurtado, A.: Kraftwerkstechnik – Sichere und nachhaltige Energieversorgung, ISBN 978-3-935317-42-9, TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Dresden 2009
- /27/ Gerhardt, A.; Hjörnhede, A.; Montgomery, M.; Bjurmann, M.; Henderson, P.: Corrosion in an Oxyfuel Boiler – First Results from Vattenfalls 30 MW_{th} Oxyfuel Pilot Plant in Schwarze Pumpe, IEAGHG Special Workshop on SO₂/SO₃/Hg/Corrosion issue under Oxyfuel Combustion Conditions, London 2011
- /28/ Olbricht, J.; Klingelhöffer H.; Skrotzki, B.: Material Qualification for Oxyfuel Applications Focusing on Interactions Between High Temperature Corrosion and Mechanical Creep/Fatigue Loads, 1st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus 2009
- /29/ Griebe, S.; Krautz, H. J.; Altmann, H.; Kluger, F.: Erste Verbrennungsversuche zum Oxyfuel-Prozess in einer 0,5 MW_{th}-Tangentialfeuerung, VDI-Berichte Nr. 1888, S. 71-78, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 2005
- /30/ Rombrecht, H. B.; Kaß, H.; Findeisen, A.; Krautz, H. J.: Abschlußbericht zum Forschungsprojekt Verbrennung von Lausitzer Braunkohle unter Oxyfuel-Prozessbedingungen in einer 0,5 MW_{th} - Feuerungsanlage, Cottbus 2008
- /31/ Institut für Korrosionsschutz Dresden: Vorlesung über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen Teil I, ISBN 3-930526-05-0, TAW-Verlag Wuppertal 1996
- /32/ Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im Deutschen Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 8044 Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definition, Beuth Verlag, Berlin 1999
- /33/ Tostmann, K.-H.: Korrosion – Ursachen und Vermeidung, ISBN 3-527-30203-4, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2001
- /34/ Schettler, D.; Hübner, K.; Görner, K.: On-line Monitoring of High-temperature Corrosion from Superheater Materials in VGB PowerTech Jahrgang 83 Heft 6 2003 S. 94-99
- /35/ Riedl, R.: Werkstoffe der Verfahrenstechnik und ihre Beeinflussung durch Verschleiß und Korrosion, Habilitationsschrift Technische Universität Graz 1997
- /36/ Corey R. C.; Reid W. T.; Cross B. J.: External Corrosion of Furnace-Wall Tubes – History and Occurrence, Transactions of the ASME 67 1945 S. 279-302
- /37/ Geiger T.: Metallographische Untersuchungen an den Überhitzerrohren des Kessels Reutlingen nach verschiedenen Betriebszeiten Vortragsveranstaltung der Mannesmann Röhrenwerke AG, Düsseldorf 1958 S. 77-80
- /38/ Huber H.: Abzunderungsschäden im Kessel Reutlingen Vortragsveranstaltung der Mannesmann Röhrenwerke AG, Düsseldorf 1958 S. 69-76

- /39/ Baumann K.: Korrosion und Korrosionsschutz auf der Rauchgasseite von Dampferzeugern in VGB Kraftwerkstechnik Jahrgang 55 Heft 3 1975 S. 175-180
- /40/ Meyer B.; Willems O.; Röper B.: Mechanismen der chlorinduzierten Korrosion von Wirbelschicht-Heizflächen in VGB Kraftwerkstechnik Jahrgang 75 Heft 12 1995 S. 1043-1048
- /41/ Verband der Großkraftwerksbetreiber: Maßnahmen zur Verminderung der Heizflächenabzehrung in abfallgefeuerten Dampferzeugern, VGB Merkblatt M205 Essen 1999
- /42/ Spiegel W.; Herzog T.; Magel G.; Müller W.; Schmidl W.: Dynamische chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion von Verdampfer- und Überhitzerbauteilen aufgrund spezieller Belagsentwicklung in VGB PowerTech Jahrgang 85 Heft 1/2 2005 S. 89-97
- /43/ Hohmann U.; Mohr G.: Hochtemperaturkorrosion in Biomassekesseln, in VGB PowerTech Jahrgang 85 Heft 6 2005 S. 47-52
- /44/ Brunne, T.; Altmann, H.; Knieschke, A.; Seifert, P.; Meyer, B.: Reaktionsmechanismen an ferritischen Werkstoffen bei NO_x-armer Verbrennung von schwefelhaltigen Braunkohlen, VGB-Fachtagung Brennstofftechnik und Feuerung, Kassel 2006
- /45/ Born, M.: Dampferzeugerkorrosion, ISBN 3-934409-27-X, Verlag SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg 2005
- /46/ Effenberger, H.: Dampferzeugung, ISBN 3-540-64175-0, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 2000
- /47/ Bürgel, R.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, 3. Auflage, ISBN 978-3-528-23107-1, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden 2006
- /48/ Kofstad, P.: High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., ISBN 1-85166-154-9, Essex 1988
- /49/ Pettit, F. S.; Wagner, J. B.: Transition from the linear to the parabolic rate law during the oxidation of iron to wustite in CO-CO₂-mixtures in Acta Metallurgica Jahrgang 12 1964
- /50/ Kohtz, D.: Wärmebehandlung metallischer Werkstoffe – Grundlagen und Verfahren, ISBN 3-18-401214-X, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994
- /51/ Roos, E.; Maile, K.: Werkstoffkunde für Ingenieure – Grundlagen, Anwendung, Prüfung, 3. neu bearbeitete Auflage, ISBN 978-3-540-68398-8, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2008
- /52/ Gottstein, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage, ISBN 978-3-540-71104-9, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2007
- /53/ Bechmann, W.; Schmidt, J.: Einstieg in die physikalische Chemie für Nebenfächer, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden 2006
- /54/ Liedtke, D.; Keßler, O.; Sommer, P.; Stiele, H.; Welsch, E.; Wendl, F.: Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen I, 7. Auflage, ISBN 978-3-8169-2735-8, expert Verlag, Renningen 2007
- /55/ Horstmann, D.: Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff, 5. Auflage, ISBN 3-514-00337-8, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf 1985
- /56/ Böllinghaus, T.; Göllner, J.; Kranzmann, A.; Troßmann, T.; Wachtendorf, V.: Korrosion und Korrosionsschutz, in Grote, K.-H.; Feldhusen, J.: Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau, 23. Neu bearbeitete und erweiterte Auflage, ISBN 978-3-642-17305-9, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2011
- /57/ Birks, N.; Meier, G. H.; Pettit, F. S.: Introduction to the high-temperature oxidation of metals, ISBN 978-0-521-48517-3, Cambridge University Press Cambridge 2009
- /58/ Rahmel, A.; Schwenk, W.: Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, ISBN 3-527-25683-0, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1977
- /59/ ASM International: Metals handbook Volume 13 Corrosion, ISBN 0-87170-007-7, 1987
- /60/ Wood, G. C.; Wright, I. G.; Hodgkiess, T.; Whittle, D. P.: A comparison of the oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr alloys in Oxygen and water vapour, in Werkstoffe und Korrosion Jahrgang 21 1970 S. 900-910

- /61/ Rahmel, A.: Über den Einfluß von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxydation von Eisen und Eisenlegierungen bei hohen Temperaturen, in *Werkstoffe und Korrosion* Jahrgang 16 1965 S. 837-843
- /62/ Wright, I. G.; Pint, B. A.: An assessment of the high-temperature oxidation behavior of Fe-Cr steels in vapour and steam, 57th Corrosion Conference 2002, Paper 02377
- /63/ 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, in *Corrosion Science* Jahrgang 46 2004 S. 2301-2317
- /64/ Quadackers, W. J.; Ennis, P. J.; Zurek, J.; Michalik, M.: Steam oxidation of ferritic steels – laboratory test kinetic data, in *Materials at high Temperatures* Jahrgang 22 Heft 1/2 2005 S. 47-60
- /65/ Surman, P. L.: The oxidation of iron at controlled oxygen partial pressure – II. Carbon monoxide-carbon dioxide in *Corrosion Science* Jahrgang 13 1973 S. 825-832
- /66/ Taylor, M. F.: The application of thermodynamics to the oxidation behavior of mild steel in carbon dioxide-based atmospheres, in *Oxidation of metals* Jahrgang 16 / Nr. 1-2 1981
- /67/ Mrowec, S.: The Problem of Sulfur in High-Temperature Corrosion, in *Oxidation of Metals* Jahrgang 44 1995 S. 177-209
- /68/ Gumz, W.: *Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik* 3. Auflage Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1962
- /69/ Sroda, S.; Baxter, D.; Arponen, M.: The influence of alloying elements on the corrosion behaviour of ferritic steels in simulated combustion atmospheres, in *Materials and Corrosion* Jahrgang 56 2005 S. 791-795
- /70/ Sroda, S.; Tuurna, S.; Penttilä, K.; Heikinheimo, L.: High temperature oxidation behaviour of boiler steels under simulated combustion gases, in *Materials Science Forum* Vol. 461-464 2004 S. 981-988
- /71/ Krauss, G.: *Steels Processing, Structure and Performance*, ISBN 0-87170-817-5, ASM International Material Park Ohio 2005
- /72/ Schürmann, E.; Schmidt, T.; Tillmann, F.: Die Kohlengleichgewichte des α -Eisens mit Methan-Wasserstoff-Gemischen im Temperaturbereich von 600-800°C und ihre thermodynamische Auswertung, in *Giessereiforschung* Jahrgang 19 1967, S. 35-41
- /73/ Hejnal, T.: On the activity of carbon in ferrite, in *Czechoslovak journal of physics / B* Jahrgang 32 1982, S. 1126-1144
- /74/ Rahmel, A.; Grabke, H. J.; Steinkusch, W.: Carburization – introductory survey, in *Materials and Corrosion* Jahrgang 49 1998 S. 221-225
- /75/ Christ, H. J.; Christl, W.; Sockel, H. G.: Aufkohlung von Hochtemperaturwerkstoffen – Teil I: Modellmäßige mathematische Beschreibung des Vorganges der Eindiffusion mit gleichzeitiger Ausscheidung einer Verbindung des eindringenden Elementes, in *Werkstoffe und Korrosion* Jahrgang 37 1986 S. 385-390
- /76/ Normenausschuss Werkstoff Technologie (NWT) im Deutschen Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 2639: Bestimmung und Prüfung der Einsatzhärtungstiefe, Beuth Verlag Berlin 2003
- /77/ Martin, W. R.; Weir, J. R.: Influence of chromium content on carburization of chromium-nickel iron alloys in carbon dioxide, in *Journal of Nuclear Materials* Jahrgang 16 1965, S. 19-21
- /78/ Neumann J.; Kautz H. R.: Auswertung der internationalen Literatur zur Hochtemperaturkorrosion in Kohle- und Müllkraftwerken, in *VGB Kraftwerkstechnik* Jahrgang 77 Heft 4 1997, S. 329-334
- /79/ Fischer, C.; Mareske, A.: *Energietechnik und Energiewirtschaft*, in Grote, K.-H.; Feldhusen, J.: *Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau*, 23. Neu bearbeitete und erweiterte Auflage, ISBN 978-3-642-17305-9, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2011

- /80/ Griebe, S.: Modellierung der Verbrennung von Braunkohle in einer Zykloidfeuerung unter Berücksichtigung der Schadstoffemissionen CO, NO_x und SO₂, Dissertation, Technische Universität Cottbus, 2007
- /81/ Krautz, H. J.; Griebe, S.; Biegel, A.; Massow, R.; Wirtz, M.; Priesmeier, U.: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Untersuchungen zur Verbrennung von Braunkohle und Mischbrennstoffen in einer Zykloidfeuerung, Cottbus, 2001
- /82/ Tappe, S.: Gaspotentiometrische und thermogravimetrische Abbranduntersuchungen von Braun- und Steinkohlen in Luft und in O₂/CO₂-Atmosphären, ISBN 978-3-8440-0290-4, Shaker Verlag Aachen, Dissertation Cottbus 2011
- /83/ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abteilung V.1 Struktur und Gefüge von Werkstoffen: Prüfbericht Semiquantitative Phasenanalyse von zwei pulverförmigen Ascheproben, Az: BAM-V.1/9366, Berlin 2009
- /84/ Huenert D.; Schulz W.; Kranzmann A.: Corrosion of steels in H₂O-CO₂ atmospheres at temperatures between 500°C and 700°C, ICPWS XV Berlin, 2008
- /85/ Schneider, J.: Beitrag zur Wirkungsweise von Verzögerern beim Abbinden von Stuckgipsen, Dissertation, Freiberg 2010
- /86/ TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau, Institut für Mineralogie, Mineralogisches Labor: Kurzbericht zur Röntgenphasenanalyse von Aschen, Freiberg 2012
- /87/ Pöhl, K.; Schreiter, P.; Werner, M.: Zum chemischen und mineralogischen Aufbau von Braunkohlen-Filteraschen (BFA) aus deutschen Kraftwerken, in VGB Kraftwerkstechnik Jahrgang 75 Heft 7 1995 S. 465-471
- /88/ Bordenet, B.; Kluger, F.: Thermodynamic Modelling of the Corrosive Deposits in Oxy-Fuel Fired Boilers, in Material Science Forum Vol. 595-598 / 2008 pp 261-269
- /89/ Bale, C. W.; Chartrand, P.; Degterov, S. A.; Eriksson, G.; Hack, K.; Mahfoud, R. B.; Melancon, J.; Pelton, A. D.; Peterson, S.: FactSage Thermochemical Software and Databases, in CalPhad Journal, Vol. 26 2002, S. 189-228
- /90/ Bale, C. W.; Belisle, E.; Chartrand, P.; Degterov, S. A.; Eriksson, G.; Hack, K.; Jung, I.-H.; Kang, Y.-B.; Melancon, J.; Pelton, A. D.; Robelin, C.; Peterson, S.: FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments, in CalPhad Journal, Vol. 33 Issue 2 2009, S. 295-311
- /91/ Asegehegn, T.; Lechner, S.; Merzsch, M.; Schreiber, M.; Silbermann, R.; Krautz, H. J.; Höhne, O.: Das DDWT-Verfahren als Schlüsseltechnologie zukünftiger Braunkohlekraftwerke, in VGB PowerTech Jahrgang 91 Heft 6 2011 S. 84-91
- /92/ Rombrecht, H. B.; Merzsch, M.; Krautz, H. J.: Die Druckaufgeladene Dampfwirbelschicht-Trocknung (DDWT) und die Kohlendioxidabtrennung mittels Gaswäsche, 25. Deutscher Flammentag, Karlsruhe 2011

9 Anhang

Anhang 1: Berechnungsergebnisse der Reaktionen zwischen Oxid- und Ascheschicht

Einzelreaktionen:

Konventionelle Bedingungen (Südseite)	Oxyfuel-Bedingungen (Südseite)
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + CaSO₄</p> <p>0.28762 mol gas_real (9.0193 gram, 0.28762 mol, 18.245 litre, 4.9435 (exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47632 CO₂ V FactPS + 0.45545 H₂O V FactPS + 6.8073 (exp-02) O₂ V FactPS + 1.3613 (exp-04) SO₃ V FactPS + 8.0574 (exp-06) O₂S(OH)₂ V FactPS + 7.3994 (exp-06) SO₂ V FactPS + 4.5743 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 1 mol CaSO₄_anhydrite FactPS (136.14 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + CaSO₄</p> <p>0.99773 mol gas_real (31.261 gram, 0.99773 mol, 63.287 litre, 4.9396 (exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.50114 CO₂ V FactPS + 0.47809 H₂O V FactPS + 2.0777 (exp-02) O₂ V FactPS + 6.4100 (exp-07) SO₃ V FactPS + 6.3065 (exp-08) SO₂ V FactPS + 3.9825 (exp-08) O₂S(OH)₂ V FactPS + 3.4835 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 1 mol CaSO₄_anhydrite FactPS (136.14 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + MgSO₄</p> <p>0.28762 mol gas_real (9.0193 gram, 0.28762 mol, 18.245 litre, 4.9435 (exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47632 CO₂ V FactPS + 0.45545 H₂O V FactPS + 6.8073 (exp-02) O₂ V FactPS + 1.3613 (exp-04) SO₃ V FactPS + 8.0574 (exp-06) O₂S(OH)₂ V FactPS + 7.3994 (exp-06) SO₂ V FactPS + 4.5743 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 1 mol MgSO₄_solid FactPS (120.37 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + MgSO₄</p> <p>0.99773 mol gas_real (31.261 gram, 0.99773 mol, 63.287 litre, 4.9396 (exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) (0.50114 CO₂ V FactPS + 0.47809 H₂O V FactPS + 2.0777 (exp-02) O₂ V FactPS + 6.4100 (exp-07) SO₃ V FactPS + 6.3065 (exp-08) SO₂ V FactPS + 3.9825 (exp-08) O₂S(OH)₂ V FactPS + 3.4835 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 1.0000 mol MgSO₄_solid FactPS (120.37 gram, 1.0000 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + Fe₂(SO₄)₃</p> <p>0.28768 mo gas_real (9.0240 gram, 0.28768 mol, 18.248 litre, 4.9450 (exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47623 CO₂ V FactPS + 0.45535 H₂O V FactPS</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + Fe₂(SO₄)₃</p> <p>0.99809 mol gas_real (31.291 gram, 0.99809 mol, 63.310 litre, 4.9425 (exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.50095 CO₂ V FactPS + 0.47789 H₂O V FactPS</p>

<p>+ 6.8065 (exp-02) O₂ V FactPS + 3.1893 (exp-04) SO₃ V FactPS + 1.8873 (exp-05) O₂S(OH)₂ V FactPS + 1.7336 (exp-05) SO₂ V FactPS + 4.5737 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 0.99998 mol Fe₂(SO₄)₃_solid FactPS (399.87 gram, 0.99998 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.9521 (exp-05) mol Fe₂O₃_hematite FToxid (3.1173 (exp-03) gram, 1.9521 (exp-05) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>+ 2.0785 (exp-02) O₂ V FactPS + 3.1893 (exp-04) SO₃ V FactPS + 3.1372 (exp-05) SO₂ V FactPS + 1.9807 (exp-05) O₂S(OH)₂ V FactPS + 3.4831 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 0.99988 mol Fe₂(SO₄)₃_solid FactPS (399.83 gram, 0.99988 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.2289 (exp-04) mol Fe₂O₃_hematite FToxid (1.9624 (exp-02) gram, 1.2289 (exp- 04) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + Fe₂O₃</p> <p>0.28762 mol gas_real (9.0193 gram, 0.28762 mol, 18.245 litre, 4.9435 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47632 CO₂ V FactPS + 0.45545 H₂O V FactPS + 6.8073 (exp-02) O₂ V FactPS + 1.3613 (exp-04) SO₃ V FactPS + 8.0574 (exp-06) O₂S(OH)₂ V FactPS + 7.3994 (exp-06) SO₂ V FactPS + 4.5743 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 1.0000 mol Fe₂O₃_hematite FToxid (159.69 gram, 1.0000 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + Fe₂O₃</p> <p>0.99773 mol gas_real (31.261 gram, 0.99773 mol, 63.287 li- tre, 4.9396 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.50114 CO₂ V FactPS + 0.47809 H₂O V FactPS + 2.0777 (exp-02) O₂ V FactPS + 6.4100 (exp-07) SO₃ V FactPS + 6.3065 (exp-08) SO₂ V FactPS + 3.9825 (exp-08) O₂S(OH)₂ V FactPS + 3.4835 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 1 mol Fe₂O₃_hematite FToxid (159.69 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + MgO</p> <p>0.28758 mol gas_real (9.0158 gram, 0.28758 mol, 18.242 litre, 4.9423 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47639 CO₂ V FactPS + 0.45553 H₂O V FactPS + 6.8080 (exp-02) O₂ V FactPS + 5.7973 (exp-09) SO₃ V FactPS + 4.5748 (exp-10) OH V FactPS + 3.4319 (exp-10) O₂S(OH)₂ V FactPS + 3.1510 (exp-10) SO₂ V FactPS</p> <p>+ 0.99996 mol MgO_periclase FToxid (40.303 gram, 0.99996 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 4.3598 (exp-05) mol MgSO₄_solid FactPS (5.2478 (exp-03) gram, 4.3598 (exp-05)</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + MgO</p> <p>0.99773 mol gas_real (31.261 gram, 0.99773 mol, 63.287 li- tre, 4.9396 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.50114 CO₂ V FactPS + 0.47809 H₂O V FactPS + 2.0777 (exp-02) O₂ V FactPS + 5.7974 (exp-09) SO₃ V FactPS + 5.7038 (exp-10) SO₂ V FactPS + 3.6019 (exp-10) O₂S(OH)₂ V FactPS + 3.4835 (exp-10) OH V FactPS</p> <p>+ 1.0000 mol MgO_periclase FToxid (40.304 gram, 1.0000 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 7.3549 (exp-07) mol MgSO₄_solid FactPS (8.8529 (exp-05) gram, 7.3549 (exp-</p>

mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	07) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + Ca₂Al₂O₅ + Ca₂Fe₂O₅</p> <p>6.1167 (exp-02) mol gas_real (1.3759 gram, 6.1167 (exp-02) mol, 4.0313 litre, 3.4131 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.67980 H₂O V FactPS + 0.32008 O₂ V FactPS + 1.2349 (exp-04) CO₂ V FactPS + 8.2311 (exp-10) OH V FactPS + 1.2199 (exp-10) HOO V FactPS)</p> <p>+ 1 mol Ca₂Fe₂O₅_solid FToxid (271.84 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.61323 mol CaAl₂O₄_solid FToxid (96.914 gram, 0.61323 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.38677 mol Ca₃Al₂O₆_solid FToxid (104.50 gram, 0.38677 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.13699 mol CaCO₃_calcite_r-3c FactPS (13.711 gram, 0.13699 mol) (490 C, 1 bar, S2, a=1.0000)</p> <p>+ 8.9418 (exp-02) mol Ca(OH)₂_portlandite FactPS (6.6252 gram, 8.9418 (exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 4.3600 (exp-05) mol CaSO₄_anhydrite FactPS (5.9357 (exp-03) gram, 4.3600 (exp-05) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + Ca₂Al₂O₅ + Ca₂Fe₂O₅</p> <p>6.4765 (exp-02) mol gas_real (1.4568 gram, 6.4765 (exp-02) mol, 4.1645 litre, 3.4983 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.67980 H₂O V FactPS + 0.32008 O₂ V FactPS + 1.2349 (exp-04) CO₂ V FactPS + 8.2311 (exp-10) OH V FactPS + 1.2199 (exp-10) HOO V FactPS)</p> <p>+ 1 mol Ca₂Fe₂O₅_solid FToxid (271.84 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.96648 mol CaAl₂O₄_solid FToxid (152.74 gram, 0.96648 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.49999 mol CaCO₃_calcite_r-3c FactPS (50.043 gram, 0.49999 mol) (490 C, 1 bar, S2, a=1.0000)</p> <p>+ 0.43297 mol Ca(OH)₂_portlandite FactPS (32.080 gram, 0.43297 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 3.3517 (exp-02) mol Ca₃Al₂O₆_solid FToxid (9.0561 gram, 3.3517 (exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 7.4220 (exp-07) mol CaSO₄_anhydrite FactPS (1.0104 (exp-04) gram, 7.4220 (exp-07) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + Fe₃O₄</p> <p>0.26804 mol gas_real (8.3919 gram, 0.26804 mol, 15.886 litre, 5.2827 (exp-04) gram/cm³) (440 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.51111 CO₂ V FactPS + 0.48870 H₂O V FactPS + 1.5891 (exp-04) SO₂ V FactPS</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + Fe₃O₄</p> <p>0.97700 mol gas_real (30.598 gram, 0.97700 mol, 57.903 litre, 5.2843 (exp-04) gram/cm³) (440 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.51177 CO₂ V FactPS + 0.48821 H₂O V FactPS + 2.0365 (exp-05) H₂ V FactPS</p>

<p>+ 2.0385 (exp-05) H₂ V FactPS + 3.7325 (exp-06) H₂S V FactPS + 2.5193 (exp-06) CO V FactPS + 1.5930 (exp-08) COS V FactPS + 3.0779 (exp-10) S₂ V FactPS)</p> <p>+ 0.92158 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (213.38 gram, 0.92158 mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.11763 mol Fe₂O₃_hematite FToxid (18.784 gram, 0.11763 mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>+ 2.5226 (exp-06) CO V FactPS + 7.4218 (exp-07) SO₂ V FactPS + 1.7415 (exp-08) H₂S V FactPS)</p> <p>+ 0.91704 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (212.32 gram, 0.91704 mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.12445 mol Fe₂O₃_hematite FToxid (19.873 gram, 0.12445 mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + FeCr₂O₄</p> <p>0.26804 mol gas_real (8.3921 gram, 0.26804 mol, 17.002 litre, 4.9360 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.51111 CO₂ V FactPS + 0.48873 H₂O V FactPS + 1.6256 (exp-04) SO₂ V FactPS + 9.7331 (exp-08) SO₃ V FactPS + 6.1816 (exp-09) O₂S(OH)₂ V FactPS + 4.9602 (exp-10) H₂ V FactPS)</p> <p>+ 0.92160 mol FeCr₂O₄_solid FactPS (206.29 gram, 0.92160 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 7.8400 (exp-02) mol Cr₂O₃_solid FToxid (11.916 gram, 7.8400 (exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 3.9200 (exp-02) mol Fe₂O₃_hematite FToxid (6.2598 gram, 3.9200 (exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + FeCr₂O₄</p> <p>0.97700 mol gas_real (30.598 gram, 0.97700 mol, 57.903 li- tre, 5.2844 (exp-04) gram/cm³) (440 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.51177 CO₂ V FactPS + 0.48823 H₂O V FactPS + 7.5937 (exp-07) SO₂ V FactPS + 2.5928 (exp-10) SO₃ V FactPS + 1.7052 (exp-10) H₂ V FactPS)</p> <p>+ 0.91708 mol FeCr₂O₄_solid FactPS (205.27 gram, 0.91708 mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 8.2920 (exp-02) mol Cr₂O₃_solid FToxid (12.603 gram, 8.2920 (exp-02) mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 4.1460 (exp-02) mol Fe₂O₃_hematite FToxid (6.6207 gram, 4.1460 (exp-02) mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + FeS</p> <p>0.26932 mol gas_real (8.4881 gram, 0.26932 mol, 17.083 litre, 4.9687 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.50863 CO₂ V FactPS + 0.48290 H₂O V FactPS + 4.8778 (exp-03) SO₂ V FactPS + 3.3606 (exp-03) H₂S V FactPS + 1.3957 (exp-04) H₂ V FactPS + 3.7909 (exp-05) S₂ V FactPS + 2.6278 (exp-05) CO V FactPS + 2.1187 (exp-05) COS V FactPS</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + FeS</p> <p>0.97718 mol gas_real (30.643 gram, 0.97718 mol, 57.913 li- tre, 5.2911 (exp-04) gram/cm³) (440 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.51165 CO₂ V FactPS + 0.48569 H₂O V FactPS + 2.2814 (exp-03) H₂S V FactPS + 1.8240 (exp-04) SO₂ V FactPS + 1.6455 (exp-04) H₂ V FactPS + 2.0484 (exp-05) CO V FactPS + 9.8070 (exp-06) COS V FactPS + 1.7647 (exp-06) S₂ V FactPS</p>

<p>+ 3.0953 (exp-06) H₂S₂ V FactPS + 2.3477 (exp-06) SSO V FactPS + 1.2409 (exp-07) S3 V FactPS + 3.8923 (exp-09) SO V FactPS + 3.7521 (exp-09) HS V FactPS + 1.8535 (exp-09) S4 V FactPS + 2.2165 (exp-10) CS₂ V FactPS)</p> <p>+ 0.94578 mol FeS₂_solid FactPS (83.144 gram, 0.94578 mol) (490 C, 1 bar, S3, a=1.0000)</p> <p>+ 2.6007 (exp-02) mol FeS₂_pyrite FactPS (3.1202 gram, 2.6007 (exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 9.4039 (exp-03) mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (2.1773 gram, 9.4039 (exp-03) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>+ 6.0997 (exp-07) H₂S₂ V FactPS + 4.7668 (exp-08) SSO V FactPS + 2.1937 (exp-09) S3 V FactPS + 3.8484 (exp-10) HS V FactPS)</p> <p>+ 0.93713 mol FeS₂_solid FactPS (82.383 gram, 0.93713 mol) (440 C, 1 bar, S3, a=1.0000)</p> <p>+ 3.0223 (exp-02) mol FeS₂_pyrite FactPS (3.6260 gram, 3.0223 (exp-02) mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.0881 (exp-02) mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (2.5194 gram, 1.0881 (exp-02) mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + FeS₂</p> <p>0.28285 mol gas_real (9.3516 gram, 0.28285 mol, 17.941 litre, 5.2124 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000)</p> <p>+ 0.48432 CO₂ V FactPS + 0.46070 H₂O V FactPS + 5.2369 (exp-02) SO₂ V FactPS + 2.3830 (exp-03) H₂S V FactPS + 1.2421 (exp-04) S2 V FactPS + 5.4675 (exp-05) H₂ V FactPS + 1.8734 (exp-05) SSO V FactPS + 1.4995 (exp-05) COS V FactPS + 1.0274 (exp-05) CO V FactPS + 3.9730 (exp-06) H₂S₂ V FactPS + 7.3601 (exp-07) S3 V FactPS + 1.9900 (exp-08) S4 V FactPS + 1.7159 (exp-08) SO V FactPS + 4.2509 (exp-09) HS V FactPS + 1.9340 (exp-09) S5 V FactPS + 5.8289 (exp-10) S6 V FactPS + 2.6815 (exp-10) SO₃ V FactPS + 1.1660 (exp-10) CS₂ V FactPS)</p> <p>+ 0.99223 mol FeS₂_pyrite FactPS (119.04 gram, 0.99223 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 2.5885 (exp-03) mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (0.59933 gram, 2.5885 (exp-03) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + FeS₂</p> <p>0.99273 mol gas_real (31.626 gram, 0.99273 mol, 58.835 li- tre, 5.3754 (exp-04) gram/cm³) (440 C, 1 bar, a=1.0000)</p> <p>+ 0.50365 CO₂ V FactPS + 0.47917 H₂O V FactPS + 1.5826 (exp-02) SO₂ V FactPS + 1.2883 (exp-03) H₂S V FactPS + 3.0447 (exp-05) H₂ V FactPS + 1.6438 (exp-05) S2 V FactPS + 5.5259 (exp-06) COS V FactPS + 3.7817 (exp-06) CO V FactPS + 2.3675 (exp-06) SSO V FactPS + 1.0513 (exp-06) H₂S₂ V FactPS + 6.2366 (exp-08) S3 V FactPS + 1.4839 (exp-09) SO V FactPS + 1.1580 (exp-09) S4 V FactPS + 5.0523 (exp-10) HS V FactPS + 1.2062 (exp-10) S5 V FactPS)</p> <p>+ 0.99148 mol FeS₂_pyrite FactPS (118.95 gram, 0.99148 mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 2.8391 (exp-03) mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (0.65734 gram, 2.8391 (exp-03) mol) (440 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>

Gesamtreaktionen

Konventionelle Bedingungen (Südseite)	Oxyfuel-Bedingungen (Südseite)
<p>0.131 H₂O + 0.137 CO₂ + 1.960 (exp-02) O₂ + 4.360 (exp-05) SO₂ + CaSO₄ + MgSO₄ + Fe₂(SO₄)₃ + Fe₂O₃ + MgO + Ca₂Al₂O₅ + Ca₂Fe₂O₅ + Fe₃O₄ + FeCr₂O₄ + FeS + FeS₂</p>	<p>0.477 H₂O + 0.500 CO₂ + 2.073 (exp-02) O₂ + 7.422 (exp-07) SO₂ + CaSO₄ + MgSO₄ + Fe₂(SO₄)₃ + Fe₂O₃ + MgO + Ca₂Al₂O₅ + Ca₂Fe₂O₅ + Fe₃O₄ + FeCr₂O₄ + FeS + FeS₂</p>
<p>0.28285 mol gas_real (9.3516 gram, 0.28285 mol, 17.941 litre, 5.2124 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.48432 CO₂ V FactPS + 0.46070 H₂O V FactPS + 5.2369 (exp-02) SO₂ V FactPS + 2.3830 (exp-03) H₂S V FactPS + 1.2421 (exp-04) S₂ V FactPS + 5.4675 (exp-05) H₂ V FactPS + 1.8734 (exp-05) SSO V FactPS + 1.4995 (exp-05) COS V FactPS + 1.0274 (exp-05) CO V FactPS + 3.9730 (exp-06) H₂S₂ V FactPS + 7.3601 (exp-07) S₃ V FactPS + 1.9900 (exp-08) S₄ V FactPS + 1.7159 (exp-08) SO V FactPS + 4.2509 (exp-09) HS V FactPS + 1.9340 (exp-09) S₅ V FactPS + 5.8289 (exp-10) S₆ V FactPS + 2.6815 (exp-10) SO₃ V FactPS + 1.1660 (exp-10) CS₂ V FactPS</p> <p>+ 5.0000 mol CaSO₄_anhydrite FactPS (680.70 gram, 5.0000 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 2.5026 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (579.43 gram, 2.5026 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.4922 mol FeS₂_pyrite FactPS (179.03 gram, 1.4922 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1 mol MgAl₂O₄_spinel FactPS (142.27 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1 mol FeCr₂O₄_solid FactPS (223.83 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.0000 mol (MgO)(Fe₂O₃)_solid FactPS (199.99 gram, 1.0000 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.99298 mol gas_real (31.666 gram, 0.99298 mol, 62.985 li- tre, 5.0276 (exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.50350 CO₂ V FactPS + 0.47742 H₂O V FactPS + 1.6017 (exp-02) SO₂ V FactPS + 2.8636 (exp-03) H₂S V FactPS + 8.8351 (exp-05) H₂ V FactPS + 6.8695 (exp-05) S₂ V FactPS + 1.8076 (exp-05) COS V FactPS + 1.6655 (exp-05) CO V FactPS + 6.6443 (exp-06) SSO V FactPS + 3.5505 (exp-06) H₂S₂ V FactPS + 3.0270 (exp-07) S₃ V FactPS + 8.1833 (exp-09) SO V FactPS + 6.0864 (exp-09) S₄ V FactPS + 4.0185 (exp-09) HS V FactPS + 4.3989 (exp-10) S₅ V FactPS + 1.6300 (exp-10) CS₂ V FactPS</p> <p>+ 5 mol CaSO₄_anhydrite FactPS (680.70 gram, 5 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 2.5032 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (579.56 gram, 2.5032 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.4905 mol FeS₂_pyrite FactPS (178.83 gram, 1.4905 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1 mol (MgO)(Fe₂O₃)_solid FactPS (199.99 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1 mol FeCr₂O₄_solid FactPS (223.83 gram, 1 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.0000 mol MgAl₂O₄_spinel FactPS (142.27 gram, 1.0000 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>

Anhang 2: Berechnungsergebnisse der Reaktionen zwischen Grundwerkstoff und Gasphase**Werkstoffe mit Chromgehalt < 1 Ma.-%**

Konventionelle Bedingungen (Nordseite)	Konventionelle Bedingungen (Südseite)
0.97 Fe + 0.001 Cr + 1.9621(exp-02) + 1.3589(exp-04) SO ₂ + 0.13101 H ₂ O + 0.13673 CO ₂ 8.9236(exp-02) mol gas_real (0.92375 gram, 8.9236(exp-02) mol, 5.6641 litre, 1.6309(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47523 CH ₄ V FactPS + 0.42870 H ₂ V FactPS + 8.8928(exp-02) H ₂ O V FactPS + 3.8252(exp-03) CO ₂ V FactPS + 3.2938(exp-03) CO V FactPS + 2.4238(exp-05) H ₂ S V FactPS + 7.1600(exp-06) C ₂ H ₆ V FactPS + 2.5051(exp-08) C ₂ H ₄ V FactPS + 6.2363(exp-09) COS V FactPS + 3.1086(exp-09) H ₂ CO V FactPS + 6.4200(exp-10) CH ₃ OH V FactPS + 1.3318(exp-10) CH ₃ SH VT FactPS + 0.64456 mol Fe_bcc FactPS (35.996 gram, 0.64456 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 0.10827 mol Fe ₃ O ₄ _magnetite FactPS (25.068 gram, 0.10827 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 9.3686(exp-02) mol C_graphite FactPS (1.1252 gram, 9.3686(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 5.0000(exp-04) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (0.11192 gram, 5.0000(exp-04) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 1.3373(exp-04) mol FeS_solid FactPS (1.1756(exp-02) gram, 1.3373(exp-04) mol) (490 C, 1 bar, S3, a=1.0000)	0.97 Fe + 0.001 Cr + 1.9595(exp-02) O ₂ + 4.3600(exp-05) SO ₂ + 0.13116 H ₂ O + 0.1369 CO ₂ 8.9339(exp-02) mol gas_real (0.92481 gram, 8.9339(exp-02) mol, 5.6706 litre, 1.6309(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47523 CH ₄ V FactPS + 0.42870 H ₂ V FactPS + 8.8928(exp-02) H ₂ O V FactPS + 3.8252(exp-03) CO ₂ V FactPS + 3.2938(exp-03) CO V FactPS + 2.4238(exp-05) H ₂ S V FactPS + 7.1600(exp-06) C ₂ H ₆ V FactPS + 2.5051(exp-08) C ₂ H ₄ V FactPS + 6.2363(exp-09) COS V FactPS + 3.1086(exp-09) H ₂ CO V FactPS + 6.4200(exp-10) CH ₃ OH V FactPS + 1.3318(exp-10) CH ₃ SH VT FactPS) + 0.64447 mol Fe_bcc FactPS (35.991 gram, 0.64447 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 0.10833 mol Fe ₃ O ₄ _magnetite FactPS (25.082 gram, 0.10833 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 9.3807(exp-02) mol C_graphite FactPS (1.1267 gram, 9.3807(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 5.0000(exp-04) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (0.11192 gram, 5.0000(exp-04) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 4.1434(exp-05) mol FeS_solid FactPS (3.6425(exp-03) gram, 4.1434(exp-05) mol) (490 C, 1 bar, S3, a=1.0000)
Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite)	Oxyfuel-Bedingungen (Südseite)
0.97 Fe + 0.001 Cr + 2.0736(exp-02) O ₂ + 2.5475(exp-05) SO ₂ + 0.47697 H ₂ O + 0.49939 CO ₂	0.97 Fe + 0.001 Cr + 2.0729(exp-02) O ₂ + 7.4223(exp-07) SO ₂ + 0.47712 H ₂ O + 0.49954 CO ₂

<p>0.41854 mol gas_real (6.3538 gram, 0.41854 mol, 26.560 litre, 2.3923(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.32391 H₂O V FactPS + 0.31200 H₂ V FactPS + 0.25181 CH₄ V FactPS + 9.5736(exp-02) CO₂ V FactPS + 1.6476(exp-02) CO V FactPS + 6.0758(exp-05) H₂S V FactPS + 2.7621(exp-06) C₂H₆ V FactPS + 1.0745(exp-07) COS V FactPS + 1.3275(exp-08) C₂H₄ V FactPS + 1.1324(exp-08) H₂CO V FactPS + 1.7024(exp-09) CH₃OH V FactPS + 8.1062(exp-10) HCOOH V FactPS + 2.4307(exp-10) CH₃SH VT FactPS</p> <p>+ 0.34703 mol C_graphite FactPS (4.1681 gram, 0.34703 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.32317 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (74.824 gram, 0.32317 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 5.0000(exp-04) mol FeCr₂O₄_solid FactPS (0.11192 gram, 5.0000(exp-04) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>	<p>0.41882 mol gas_real (6.3608 gram, 0.41882 mol, 26.578 li- tre, 2.3933(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.32410 H₂O V FactPS + 0.31188 H₂ V FactPS + 0.25161 CH₄ V FactPS + 9.5921(exp-02) CO₂ V FactPS + 1.6492(exp-02) CO V FactPS + 2.7588(exp-06) C₂H₆ V FactPS + 1.7691(exp-06) H₂S V FactPS + 1.3265(exp-08) C₂H₄ V FactPS + 1.1330(exp-08) H₂CO V FactPS + 3.1327(exp-09) COS V FactPS + 1.7027(exp-09) CH₃OH V FactPS + 8.1186(exp-10) HCOOH V FactPS)</p> <p>+ 0.34708 mol C_graphite FactPS (4.1687 gram, 0.34708 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.32317 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (74.824 gram, 0.32317 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 5.0000(exp-04) mol FeCr₂O₄_solid FactPS (0.11192 gram, 5.0000(exp-04) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p>
---	--

Werkstoffe mit Chromgehalt ≈ 2 Ma.-%

Konventionelle Bedingungen (Nordseite)	Konventionelle Bedingungen (Südseite)
<p>0.953 Fe + 0.025 Cr + 1.9621(exp-02) O₂ + 1.3589(exp-04) SO₂ + 0.13101 H₂O + 0.13673 CO₂</p> <p>8.9236(exp-02) mol gas_real (0.92375 gram, 8.9236(exp-02) mol, 5.6641 litre, 1.6309(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47523 CH₄ V FactPS + 0.42870 H₂ V FactPS + 8.8928(exp-02) H₂O V FactPS + 3.8252(exp-03) CO₂ V FactPS + 3.2938(exp-03) CO V FactPS + 2.4238(exp-05) H₂S V FactPS + 7.1600(exp-06) C₂H₆ V FactPS + 2.5051(exp-08) C₂H₄ V FactPS + 6.2363(exp-09) COS V FactPS + 3.1086(exp-09) H₂CO V FactPS + 6.4200(exp-10) CH₃OH V FactPS + 1.3318(exp-10) CH₃SH VT FactPS)</p>	<p>0.953 Fe + 0.025 Cr + 1.9595(exp-02) O₂ + 4.3600(exp-05) SO₂ + 0.13116 H₂O + 0.1369 CO₂</p> <p>8.9339(exp-02) mol gas_real (0.92481 gram, 8.9339(exp-02) mol, 5.6706 litre, 1.6309(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47523 CH₄ V FactPS + 0.42870 H₂ V FactPS + 8.8928(exp-02) H₂O V FactPS + 3.8252(exp-03) CO₂ V FactPS + 3.2938(exp-03) CO V FactPS + 2.4238(exp-05) H₂S V FactPS + 7.1600(exp-06) C₂H₆ V FactPS + 2.5051(exp-08) C₂H₄ V FactPS + 6.2363(exp-09) COS V FactPS + 3.1086(exp-09) H₂CO V FactPS + 6.4200(exp-10) CH₃OH V FactPS + 1.3318(exp-10) CH₃SH VT FactPS)</p>

<p>+ 0.65116 mol Fe_bcc FactPS (36.364 gram, 0.65116 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 9.6268(exp-02) mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (22.289 gram, 9.6268(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 9.3686(exp-02) mol C_graphite FactPS (1.1252 gram, 9.3686(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.2500(exp-02) mol FeCr₂O₄_solid FactPS (2.7979 gram, 1.2500(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.3373(exp-04) mol FeS_solid FactPS (1.1756(exp-02) gram, 1.3373(exp-04) mol) (490 C, 1 bar, S3, a=1.0000)</p>	<p>+ 0.65107 mol Fe_bcc FactPS (36.359 gram, 0.65107 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 9.6329(exp-02) mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (22.303 gram, 9.6329(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 9.3807(exp-02) mol C_graphite FactPS (1.1267 gram, 9.3807(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 1.2500(exp-02) mol FeCr₂O₄_solid FactPS (2.7979 gram, 1.2500(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 4.1434(exp-05) mol FeS_solid FactPS (3.6425(exp-03) gram, 4.1434(exp-05) mol) (490 C, 1 bar, S3, a=1.0000)</p>
---	---

Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite)	Oxyfuel-Bedingungen (Südseite)
<p>0.953 Fe + 0.025 Cr + 2.0736(exp-02) O₂ + 2.5475(exp-05) SO₂ + 0.47697 H₂O + 0.49939 CO₂</p> <p>0.41415 mol gas_real (6.1981 gram, 0.41415 mol, 26.282 litre, 2.3583(exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000)</p> <p>+ 0.31908 H₂O V FactPS + 0.31599 H₂ V FactPS + 0.25827 CH₄ V FactPS + 9.0574(exp-02) CO₂ V FactPS + 1.6026(exp-02) CO V FactPS + 6.1407(exp-05) H₂S V FactPS + 2.8691(exp-06) C₂H₆ V FactPS + 1.0429(exp-07) COS V FactPS + 1.3616(exp-08) C₂H₄ V FactPS + 1.1155(exp-08) H₂CO V FactPS + 1.6984(exp-09) CH₃OH V FactPS + 7.7669(exp-10) HCOOH V FactPS + 2.4880(exp-10) CH₃SH VT FactPS)</p> <p>+ 0.34827 mol C_graphite FactPS (4.1830 gram, 0.34827 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.31337 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (72.555 gram, 0.31337 mol)</p>	<p>0.953 Fe + 0.025 Cr + 2.0729(exp-02) O₂ + 7.4223(exp-07) SO₂ + 0.47712 H₂O + 0.49954 CO₂</p> <p>0.41443 mol gas_real (6.2050 gram, 0.41443 mol, 26.299 litre, 2.3594(exp-04) gram/cm³) (490 C, 1 bar, a=1.0000)</p> <p>+ 0.31927 H₂O V FactPS + 0.31586 H₂ V FactPS + 0.25806 CH₄ V FactPS + 9.0760(exp-02) CO₂ V FactPS + 1.6043(exp-02) CO V FactPS + 2.8656(exp-06) C₂H₆ V FactPS + 1.7879(exp-06) H₂S V FactPS + 1.3605(exp-08) C₂H₄ V FactPS + 1.1162(exp-08) H₂CO V FactPS + 3.0409(exp-09) COS V FactPS + 1.6987(exp-09) CH₃OH V FactPS + 7.7796(exp-10) HCOOH V FactPS)</p> <p>+ 0.34833 mol C_graphite FactPS (4.1836 gram, 0.34833 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)</p> <p>+ 0.31337 mol Fe₃O₄_magnetite FactPS (72.555 gram, 0.31337 mol)</p>

(490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 1.2500(exp-02) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (2.7979 gram, 1.2500(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	(490 C, 1 bar, S1, a=1.0000) + 1.2500(exp-02) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (2.7979 gram, 1.2500(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
---	---

Werkstoffe mit Chromgehalt ≈ 12 Ma.-%

Konventionelle Bedingungen (Nordseite)	Konventionelle Bedingungen (Südseite)
0.829 Fe + 0.129 Cr + 1.9621(exp-02) O ₂ + 1.3589(exp-04) SO ₂ + 0.13101 H ₂ O + 0.13673 CO ₂	0.829 Fe + 0.129 Cr + 1.9595(exp-02) O ₂ + 4.3600(exp-05) SO ₂ + 0.13116 H ₂ O + 0.1369 CO ₂
8.9236(exp-02) mol gas_real (0.92375 gram, 8.9236(exp-02) mol, 5.6641 litre, 1.6309(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47523 CH ₄ V FactPS + 0.42870 H ₂ V FactPS + 8.8928(exp-02) H ₂ O V FactPS + 3.8252(exp-03) CO ₂ V FactPS + 3.2938(exp-03) CO V FactPS + 2.4238(exp-05) H ₂ S V FactPS + 7.1600(exp-06) C ₂ H ₆ V FactPS + 2.5051(exp-08) C ₂ H ₄ V FactPS + 6.2363(exp-09) COS V FactPS + 3.1086(exp-09) H ₂ CO V FactPS + 6.4200(exp-10) CH ₃ OH V FactPS + 1.3318(exp-10) CH ₃ SH VT FactPS)	8.9339(exp-02) mol gas_real (0.92481 gram, 8.9339(exp-02) mol, 5.6706 litre, 1.6309(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.47523 CH ₄ V FactPS + 0.42870 H ₂ V FactPS + 8.8928(exp-02) H ₂ O V FactPS + 3.8252(exp-03) CO ₂ V FactPS + 3.2938(exp-03) CO V FactPS + 2.4238(exp-05) H ₂ S V FactPS + 7.1600(exp-06) C ₂ H ₆ V FactPS + 2.5051(exp-08) C ₂ H ₄ V FactPS + 6.2363(exp-09) COS V FactPS + 3.1086(exp-09) H ₂ CO V FactPS + 6.4200(exp-10) CH ₃ OH V FactPS + 1.3318(exp-10) CH ₃ SH VT FactPS)
+ 0.63096 mol Fe_bcc FactPS (35.236 gram, 0.63096 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	+ 0.63087 mol Fe_bcc FactPS (35.231 gram, 0.63087 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
+ 9.3686(exp-02) mol C_graphite FactPS (1.1252 gram, 9.3686(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	+ 9.3807(exp-02) mol C_graphite FactPS (1.1267 gram, 9.3807(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
+ 6.4400(exp-02) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (14.415 gram, 6.4400(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	+ 6.4400(exp-02) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (14.415 gram, 6.4400(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
+ 4.4368(exp-02) mol Fe ₃ O ₄ _magnetite FactPS (10.273 gram, 4.4368(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	+ 4.4429(exp-02) mol Fe ₃ O ₄ _magnetite FactPS (10.287 gram, 4.4429(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
+ 1.3373(exp-04) mol FeS_solid FactPS (1.1756(exp-02) gram, 1.3373(exp-04) mol) (490 C, 1 bar, S3, a=1.0000)	+ 4.1434(exp-05) mol FeS_solid FactPS (3.6425(exp-03) gram, 4.1434(exp-05) mol) (490 C, 1 bar, S3, a=1.0000)

Oxyfuel-Bedingungen (Nordseite)	Oxyfuel-Bedingungen (Südseite)
0.829 Fe + 0.129 Cr + 2.0736(exp-02) O ₂ + 2.5475(exp-05) SO ₂ + 0.47697 H ₂ O + 0.49939 CO ₂	0.829 Fe + 0.129 Cr + 2.0729(exp-02) O ₂ + 7.4223(exp-07) SO ₂ + 0.47712 H ₂ O + 0.49954 CO ₂
0.42760 mol gas_real (6.6783 gram, 0.42760 mol, 27.134 litre, 2.4612(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.33284 H ₂ O V FactPS + 0.30411 H ₂ V FactPS + 0.23923 CH ₄ V FactPS + 0.10640 CO ₂ V FactPS + 1.7370(exp-02) CO V FactPS + 5.9463(exp-05) H ₂ S V FactPS + 2.5577(exp-06) C ₂ H ₆ V FactPS + 1.1373(exp-07) COS V FactPS + 1.2612(exp-08) C ₂ H ₄ V FactPS + 1.1636(exp-08) H ₂ CO V FactPS + 1.7050(exp-09) CH ₃ OH V FactPS + 8.7811(exp-10) HCOOH V FactPS + 2.3187(exp-10) CH ₃ SH VT FactPS)	0.42788 mol gas_real (6.6853 gram, 0.42788 mol, 27.152 li- tre, 2.4622(exp-04) gram/cm3) (490 C, 1 bar, a=1.0000) + 0.33299 H ₂ O V FactPS + 0.30399 H ₂ V FactPS + 0.23905 CH ₄ V FactPS + 0.10658 CO ₂ V FactPS + 1.7384(exp-02) CO V FactPS + 2.5548(exp-06) C ₂ H ₆ V FactPS + 1.7314(exp-06) H ₂ S V FactPS + 1.2603(exp-08) C ₂ H ₄ V FactPS + 1.1642(exp-08) H ₂ CO V FactPS + 3.3156(exp-09) COS V FactPS + 1.7052(exp-09) CH ₃ OH V FactPS + 8.7928(exp-10) HCOOH V FactPS)
+ 0.34417 mol C_graphite FactPS (4.1337 gram, 0.34417 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	+ 0.34421 mol C_graphite FactPS (4.1343 gram, 0.34421 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
+ 0.25473 mol Fe ₃ O ₄ _magnetite FactPS (58.979 gram, 0.25473 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	+ 0.25473 mol Fe ₃ O ₄ _magnetite FactPS (58.979 gram, 0.25473 mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)
+ 6.4400(exp-02) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (14.415 gram, 6.4400(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)	+ 6.4400(exp-02) mol FeCr ₂ O ₄ _solid FactPS (14.415 gram, 6.4400(exp-02) mol) (490 C, 1 bar, S1, a=1.0000)