

Name der Forschungsstelle(n)

IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.09.2006 - 31.03.2009

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.09.2006-31.03.2009

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Materialoptimierung für einen neuartigen Prozess zur thermochemischen Aufarbeitung von Klärschlammmasche zu Düngemitteln

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Zusammenfassung

Zur Überführung von Klärschlammaschen in phosphorhaltige Düngemittel wurde an der BAM ein Prozess entwickelt, bei dem die in der Asche noch enthaltenen Schwermetalle in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von 1000°C durch einen hochchlorhaltigen Luftstrom in flüchtige Chloride überführt und entfernt werden. Die Anwendung dieses Prozesses im industriellen Maßstab setzt die Verwendung von Werkstoffen voraus, die unter den extremen Korrosionsbedingungen ausreichend beständig sind. Derzeit sind solche Werkstoffe nicht auf dem Markt.

Ziel des Projektes war es, einen unter den Prozessbedingungen beständigen Werkstoff zu finden. Dazu wurden alitierte Nickelbasislegierungen und Siliziumcarbid- und Korundbasierte Keramiken unter statischen und dynamischen Bedingungen untersucht. In den statischen Versuchen wurde der Einfluss der chlorhaltigen Atmosphäre und der KSA auf die chemische Beständigkeit der untersuchten Materialien betrachtet. In den dynamischen Versuchen wurden die Proben zusätzlich zur chemischen noch einer abrasiven Belastung durch eine bewegte Klärschlammascheschicht unterzogen.

Für eine effektive Schwermetallentfrachtung der Klärschlammasche sind Chlorkonzentrationen von mindestens 10% bei 1000°C erforderlich. Unter diesen Bedingungen zeigen *alitierte Nickelbasislegierungen*, die sich bei Chlorgehalten bis zu 5% und 800°C gut bewährt haben, jedoch bereits in den statischen Korrosionsversuchen eine *mangelnde Beständigkeit*. Durch eine zusätzliche abrasive Belastung wird die Schutzschicht so schwer beschädigt, dass der Werkstoff seinen Korrosionsschutz verliert und vollständig zerstört wird. Auch die untersuchten *SiC-Keramiken* wiesen bei 1000°C und 10% Cl₂ eine *unzureichende Beständigkeit* auf. Hier kommt es durch den Kontakt mit Komponenten aus der Klärschlammasche zur Erweichung der äußeren, passivierend wirkenden, SiO₂-Schicht und zur Herauslösung des in allen Werkstoffen vorhandenen „freien“ Siliziums durch das Chlor. Unter zusätzlicher abrasiver Belastung wird das Gefüge dadurch nachhaltig beschädigt oder sogar vollständig zerstört.

Eine *ausgezeichnete Beständigkeit* wurde dagegen für *Korund* gefunden. Sowohl unter statischen als auch unter dynamischen Bedingungen kann keine chemische Schädigung festgestellt werden. In den dynamischen Versuchen bewirkt lediglich die Abrasion einen geringfügigen Materialabtrag. Als Werkstoff für die Behandlung von Klärschlammasche bei hohen Temperaturen und Chlorgehalten von 10% bietet somit nur Korund eine ausreichende Beständigkeit; sowohl alitierte Nickelbasislegierungen als auch SiC-basierte Keramiken sind für diesen Zweck ungeeignet. Gegenüber Korund als Werkstofflösung bestehen aufgrund seiner hohen Bruchgefahr und seiner Porosität jedoch erhebliche sicherheitsrelevante Bedenken. Darüber hinaus ist die Herstellung ausreichend großer Bauteile aus Korund derzeit nicht realisierbar. Obwohl ein Werkstoff mit sehr guter Beständigkeit im Projekt gefunden wurde, kann keine Empfehlung für eine geeignete Werkstofflösung gegeben werden. Durch die Forschungsarbeiten in diesem Projekt wurden jedoch wertvolle Erkenntnisse gewonnen, die die Grundlage für ein bereits beantragtes und von den Gutachtern befürwortetes Anschlussprojekt bilden. **Das Ziel des Projektes wurde somit teilweise erreicht.**

Inhaltsverzeichnis

1. Hintergrund	3
2. Ausgangsmaterialien	4
2.1. Keramische Materialien	4
2.2. Nickelbasislegierungen	4
3. Experimenteller Aufbau	6
3.1. Pack Cementation	6
3.2. Statische Auslagerungsversuche.....	7
3.3. Untersuchungen im Pendelrohrföfen	8
3.4. Mechanische Untersuchungen	10
3.4.1. Biegeversuche	10
3.4.2. E-Modulbestimmung	11
3.4.3. Zugversuche	12
3.4.4. Röntgen-Refraktions-Topographie	13
4. Ergebnisse	14
4.1. Pack Cementation – Vorversuche auf Alloy 602CA.....	14
4.2. Auslagerung in Hochtemperaturchloratmosphären.....	17
4.2.1. Nickelbasislegierungen	17
4.2.2. Siliziumcarbide	22
4.2.3. Korund.....	29
4.3. Mechanische Untersuchungen	31
4.3.1. Biegeversuche	32
4.3.2. E-Modul.....	32
4.3.3. Zugversuche	34
4.3.4. Röntgen-Topographie Untersuchungen	34
5. Schlussfolgerungen	37
6. Ausblick	38
7. Förderhinweis	39
8. Ergebnistransfer	39
8.1. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende	39
8.2. Wissenschaftlich-technische Erfolgsaussichten nach Projektende.....	40
8.3. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit.....	41
8.4. Angaben zur Finanzierbarkeit der industriellen Umsetzung.....	41
8.5. Transfer der Forschungsergebnisse	42
8.6. Liste der im Zusammenhang mit dem Projekt erstellten Publikationen.....	43
8.6.1. Veröffentlichungen	43
8.6.2. Vorträge mit Beitrag zum Tagungsband.....	43
8.6.3. Poster.....	43
8.7. Bezug zum Verwendungsnachweis	44
8.8. Gewerbliche Schutzrechte	44
9. Literatur	45

1. Hintergrund

Klärschlämme fallen in großen Mengen als Abfallprodukt bei der Abwasserreinigung an und bieten sich aufgrund ihres hohen Gehalts an wichtigen Pflanzennährstoffen für den Einsatz als Düngemittel an. Da sie aber neben diesen positiven Bestandteilen auch zum Teil hohe Mengen organischer und anorganischer Schadstoffe enthalten, ist die landwirtschaftliche Nutzung biogener Abfallstoffe inzwischen umstritten. Infolgedessen werden Klärschlämme zunehmend einer Verwertung zugeführt, bei der die enthaltenen Nährstoffe, insbesondere Phosphor, verloren gehen (z.B. bei der Verwertung in Zementwerken oder der Deponierung nach vorangegangener Verbrennung). Angesichts der Endlichkeit der mineralischen Phosphorlagerstätten und der zu erwartenden Preissteigerungen auf dem Weltmarkt wird eine Rückgewinnung und Kreislaufführung dieses Rohstoffs aber immer interessanter [1].

Ein von der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung im Zuge des EU-Projekts SUSAN entwickeltes thermochemisches Verfahrenskonzept zur Behandlung von Klärschlammasche soll zukünftig die großtechnische Herstellung von phosphorhaltigen Düngemitteln aus Klärschlammaschen ermöglichen. Dazu wird die Klärschlammasche in einem Drehrohrofen einem chlorhaltigen Luftstrom bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C ausgesetzt. Die in der Klärschlammasche noch enthaltenen Schwermetalle werden in flüchtige Chloride überführt und in einer Gaswäsche abgeschieden. Um neben den Schwermetallen Cadmium, Blei, Quecksilber, Kupfer, Zink und Zinn auch die Extraktion von Chrom und Nickel zu ermöglichen, müssen Chlorgehalte von mindestens 10 Vol.-% eingestellt werden [2,3,4,5]. Unter diesen Bedingungen wird das Reaktormaterial sowohl chemisch als auch mechanisch außerordentlich beansprucht. Es darf weder mit dem bei hohen Temperaturen hochreaktiven Chlor noch mit den Komponenten der Klärschlammasche oder den während der Behandlung gebildeten flüchtigen Metallchloriden reagieren. Darüber hinaus dürfen keine Komponenten aus dem Werkstoff in die Klärschlammasche gelangen, die die Qualität des Produktes beeinträchtigen könnten. Die Beständigkeit des Werkstoffes wird damit zu einer Schlüsselfrage, die darüber entscheidet, ob der im Labormaßstab erarbeitete Prozess großtechnisch umgesetzt werden kann.

Das Ziel des Projektes bestand darin, für die großtechnische Umsetzung geeignete Werkstofflösungen für sauerstoffhaltige Atmosphären mit hohen Cl_2 -Gehalten bei Temperaturen bis 1000°C zu finden. Für die geplanten Untersuchungen wurden metallische Werkstoffe mit hohen Aluminiumgehalten (Ausbildung thermodynamisch hochgradig stabiler Al_2O_3 -Schichten) sowie keramische Materialien auf Aluminiumoxid- und Siliziumcarbid-Basis ausgewählt.

2. Ausgangsmaterialien

2.1. Keramische Materialien

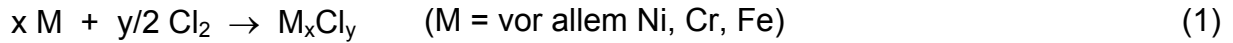
Im Rahmen des Projekts wurden ein Korundwerkstoff der Firma LWK-PlasmaCeramic GmbH sowie eine NSiC-, eine SiSiC-Keramik und zwei C/SiC-Versuchswerkstoffe der Firma Schunk Kohlenstofftechnik GmbH untersucht. NSiC unterscheidet sich in der Herstellung von den anderen SiC-Keramiken vor allem durch einen zusätzlichen Nitrierungsschritt bei ca. 1400°C, in dem das anfänglich metallische Silizium zu Siliziumnitrid umgesetzt wird und damit eine Bindung zwischen den Siliziumcarbidgekörnern ausbildet. Anschließend wird auf dem Material oberhalb 1200°C in oxidierender Atmosphäre eine dünne, glasige Oxidationsschutzschicht erzeugt.

Aluminiumoxid (Al_2O_3) hat ein sehr breites Anwendungsgebiet und ist der technisch wichtigste oxidkeramische Werkstoff. Dicht gesintertes Aluminiumoxid zeichnet sich durch seine hohe Festigkeit und Härte, Temperaturstabilität und eine große Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen aus. Als Oxidwerkstoff ist es bis nahe seiner Schmelztemperatur in Luft und oxidierender Atmosphäre beständig. Über das Korrosionsverhalten gegenüber Chlorgas ist allerdings, wie bei anderen Keramiken auch, nur wenig bekannt.

Siliziumcarbide sind die mit Abstand wichtigsten carbidischen Keramiken. Sie werden je nach Anwendung in diversen Varianten hergestellt, zeichnen sich aber alle durch die typischen Eigenschaften des Siliziumcarbids aus: sehr hohe Härte und Verschleißbeständigkeit, Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen, gute Temperaturwechselbeständigkeit, Wärmedehnung und sehr hohe Wärmeleitfähigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen.

2.2. Nickelbasislegierungen

Für die Untersuchungen im Rahmen des Projekts wurden von der Firma Schmidt + Clemens GmbH + Co. KG die drei Versuchslegierungen 48M29, 49M30 und 58M35 zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um Legierungen, die in ihrer Zusammensetzung ähnlich dem hochwarmfesten und sehr oxidations- und korrosionsbeständigen Werkstoff Alloy 602 CA (Nicrofer 6025 HT) sind. Gegenüber den keramischen Werkstoffen besitzen metallische Nickelbasislegierungen insbesondere bezüglich der Werkstoffeigenschaften eine Reihe signifikanter Vorteile wie ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit, Bruchfestigkeit, Duktilität, und bessere Verarbeitbarkeit. Allerdings reagieren die reinen metallischen Werkstoffe bereits bei niedrigeren Temperaturen (<1000°C) mit dem in der Atmosphäre enthaltenen Chlor zu flüchtigen Metallchloriden:



Durch den starken Materialverlust wird der Werkstoff dabei bereits nach kurzer Kontaktzeit vollständig zerstört.

Korrosionsschutzschichten werden in der Regel durch die Ausbildung einer dünnen fest anhaftenden Oxidschicht erreicht. Die Oxidbildner Aluminium, Silizium und Chrom sind etablierte Legierungselemente für hochtemperaturbeständige metallische Werkstoffe. Höhere Mengen dieser Elemente (vor allem Aluminium und Silizium) beeinträchtigen aber die mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit der Legierungen, so dass die Möglichkeiten der Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit nicht ausgeschöpft werden können. Dieser Konflikt kann durch eine selektive Anreicherung der protektiven Elemente in der Oberflächenzone des Bauteils gelöst werden, wodurch der Korrosionsschutz einerseits und die mechanische Belastbarkeit des Bauteils andererseits gewährleistet werden können.

Die am besten für das System Metall – Cl – O geeigneten Beschichtungselemente wurden mit Hilfe von „Quasistabilitätsdiagrammen“ [6,7] ausgewählt. Für eine differenziertere Betrachtung der konkurrierenden Reaktionen in chlorierend-oxidierenden Atmosphären müssen diese statischen aber durch dynamische Quasistabilitätsdiagramme ersetzt werden [8]. Sie berücksichtigen nicht nur thermodynamische Aspekte der Hochtemperaturchlorkorrosion, sondern auch die Kinetik des Gasflusses durch die Gasgrenzschicht, die sich in Abhängigkeit von den Strömungsverhältnissen im Gasraum an der Substratoberfläche ausbildet. Im Gegensatz zu den bisher üblichen statischen Quasistabilitätsdiagrammen kann hier auf das willkürlich gewählte Stabilitätskriterium von 10^{-4} bar Metallchloridpartialdruck als Abgrenzung zwischen kritischen und nicht kritischen Korrosionsbedingungen verzichtet werden. Das neue Kriterium für die Korrosionsrate stellt die Abtragsrate der gasförmigen Korrosionsprodukte dar, die sich aus den Transportvorgängen in der Gasgrenzschicht ergibt.

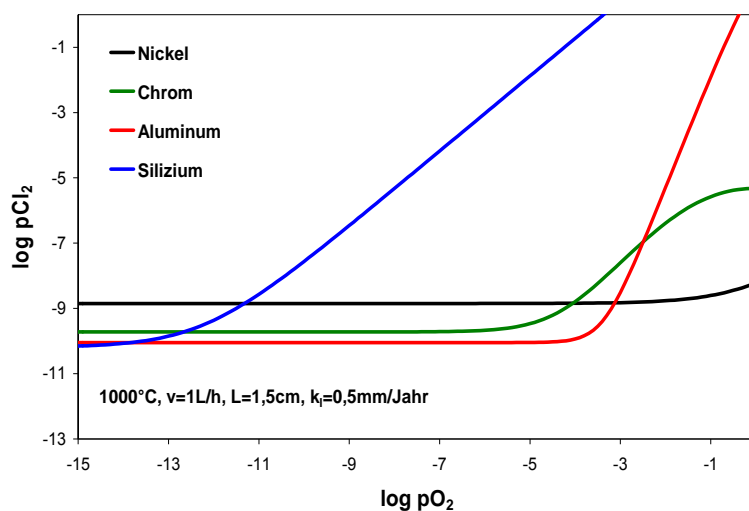


Abb. 1: Quasistabilitätsdiagramm des Systems M-O-Cl bei 1000°C [8]

Wie zu erwarten war, bestätigen die Diagramme (Abb. 1) Silizium und Aluminium als die für dieses System aussichtsreichsten Beschichtungselemente. Aufgrund seiner Neigung zur Bildung von Oxychloriden und seiner daraus resultierenden Unbeständigkeit bei hohen Sauerstoffpartialdrücken, muss Chrom aber als Beschichtungselement für hoch Chlor- und Sauerstoffhaltige Hochtemperaturatmosphären ausgeschlossen werden.

3. Experimenteller Aufbau

3.1. Pack Cementation

Das Pulverpack- oder Pack Cementation Verfahren ist ein in situ CVD (chemical vapour deposition) Prozess und eine einfache und preiswerte Methode zur Herstellung von Diffusionsschichten. Dabei wird das Probenmaterial in eine Pulverpackung bestehend aus dem Beschichtungsmetall, einem Halogenidaktivator und einem inerten Füllstoff eingebettet, so dass die zu beschichtenden Oberflächen in direkten Kontakt mit dem Pulver kommen. Während eines mehrstündigen Glühvorganges bei Temperaturen von typischerweise 750-1150°C wird das einzudiffundierende Element als Halogenid in die Gasphase überführt, an der Werkstoffoberfläche zersetzt und als Metall abgeschieden. Die anschließende Festkörperdiffusion führt zur Ausbildung einer Diffusionsschicht (Abb. 2). Eine inerte bzw. reduzierende Atmosphäre verhindert eine Oxidation des Elementpulvers und der Werkstoffoberfläche. Morphologie und Dicke der entstandenen Diffusionszone sind von Temperatur, Pulverzusammensetzung und der Zeitdauer der Glühbehandlung abhängig [9,10].

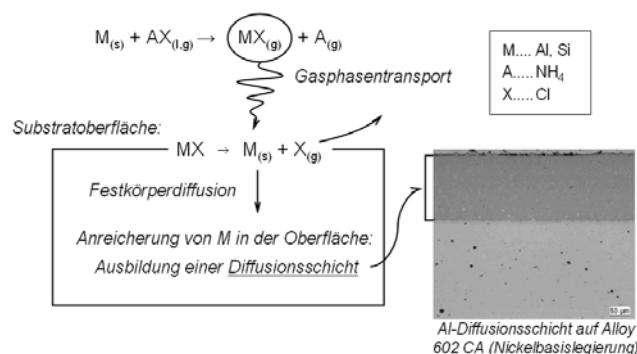


Abb. 2: Schematische Darstellung der bei der Pack Cementation ablaufenden Prozesse

Als Aktivatorhalogenid wurde einerseits das sich sehr schnell zersetzende NH_4Cl gewählt und andererseits $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, das die Argumente Kosteneffektivität und gleichzeitig Verhinderung der Verunreinigung der Oberfläche/Schicht durch Alkali- oder Erdalkalimetalle, wie sie durch die in der Literatur häufig vorgeschlagenen $NaCl$,

CaCl_2 oder MgF_2 verursacht wird, kombiniert. Bei Verwendung von $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erweisen sich außerdem die ähnlichen Dampfdrücke der entstehenden SiCl_2 - und AlCl_3 -Spezies, die für den Aufbau der Schicht essentiell sind, bei 1000°C als vorteilhaft, da so eine bevorzugte Abscheidung nur eines der beiden Beschichtungselemente verhindert werden sollte.

3.2. Statische Auslagerungsversuche

Die statischen Korrosionsexperimente wurden in einem mit drei Quarzglasrohren bestückten Drei-Zonen-Modulrohrföfen durchgeführt. Dazu wurden Korundtiegel mit Klärschlammmasche befüllt und die Probencoupons ($4 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$) jeweils zur Hälfte in die Klärschlammmasche eingebettet. Die so bestückten Tiegel wurden bei 800°C bzw. 1000°C in Gasmischungen von 5 bzw. 10% Chlor in synthetischer Luft bei einem Gasfluss von 4-5 l/h ausgelagert. Während der Aufheiz- und der Abkühlphasen wurde der Ofen mit Argon gespült und die Versuchsatmosphären (5 bzw. 10% Cl_2 in synth. Luft) erst bei Erreichen der Versuchstemperatur zugeschaltet. Die Abgase wurden in einer Gaswäschersäule mit 10%-iger Natronlauge neutralisiert. Da die in der Klärschlammmasche enthaltenen Schwermetallverbindungen durch Reaktion mit dem Chlorgas im Lauf des Versuchs verbraucht werden, wurde die Asche einmal wöchentlich (etwa alle 100 Stunden) ausgetauscht. Der genaue Aufbau der Versuchsanlage ist in Abb. 3 dargestellt.

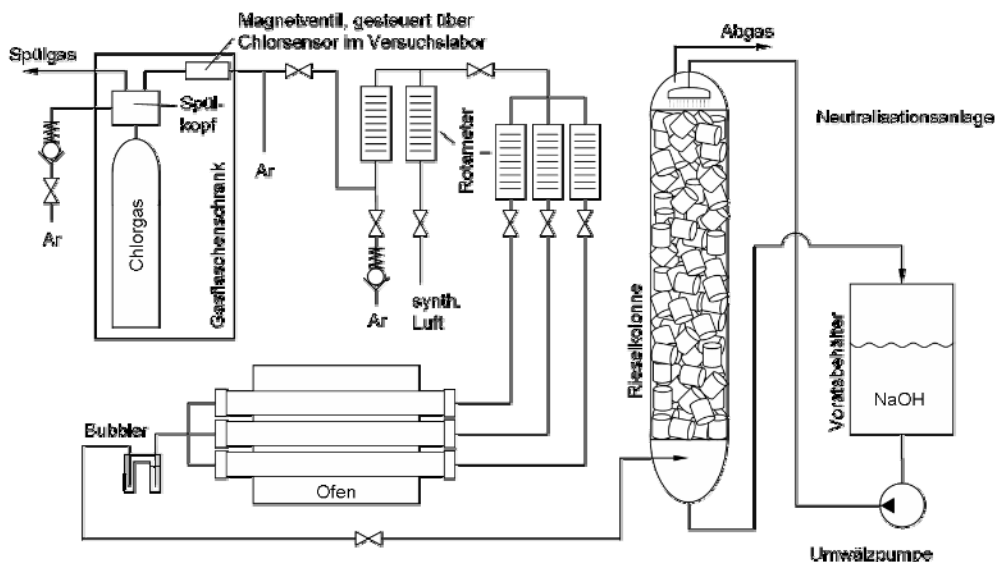


Abb. 3: Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung von statischen Auslagerungsversuchen

3.3. Untersuchungen im Pendelrohrföfen

Für die Auswahl einer geeigneten Werkstofflösung wurde eine Reihe von korrosionsfesten Materialien in Form von Probekörpern (ca. 3x4x45-50) in Langzeitexperimenten unter Bedingungen untersucht, die denen des Behandlungsprozesses möglichst nahe kommen. Dazu wurden je 4 Probekörper aus maximal drei unterschiedlichen Werkstoffen zusammen mit 100 g Klärschlammasche in einem bauchigen Quarzglasreaktor (Abb. 4) vorgelegt und im Luftstrom (3 l/min) unter ständiger Pendelbewegung auf 1000°C erhitzt. Die rhythmische Pendelbewegung des Reaktors um ca. 320° simulierte die Bewegung eines Drehrohres und gewährleistete einen ständigen Kontakt zwischen den Probekörpern und der Klärschlammasche sowie der Atmosphäre. Nach einer Stunde Haltezeit bei 1000°C im Luftstrom wurde die Atmosphäre gegen eine Mischung aus Luft und 10% Chlorgas ausgetauscht. Die Einstellung des Gasvolumenstrom erfolgte über Massendurchflussregler (Chlor und Luft getrennt). Der ausgangsseitige Teil des Reaktors führte in einen starren Teflonbehälter, in dem der größte Teil des Kondensats abgeschieden wurde. Die Dichtung zwischen

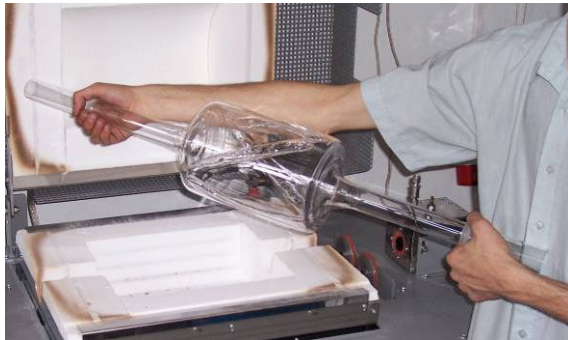
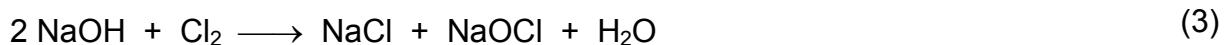
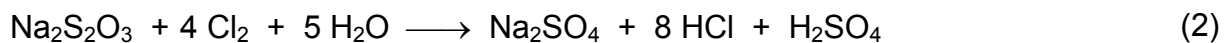


Abb. 4: Quarzglasreaktor in unbenutztem Zustand. Der Reaktor wird horizontal in den dahinter erkennbaren Ofenraum gebettet und durch einen Zahnradantrieb in pendelnde Bewegung gesetzt. In dem bauchigen Reaktorgefäß befindet sich die Klärschlammasche zusammen mit den zu untersuchenden Probekörpern. Die gut erkennbaren, quer über den Reaktor verlaufenden Ausbuchtungen dienen der besseren Durchmischung des Behandlungsgutes.

pendelndem Reaktor und fest montiertem Teflonbehälter erfolgte durch eine Dichtlippe aus Viton. Der austretende Gasstrom wurde zur Neutralisation des Cl₂ zuerst durch zwei Thiosulfatwäscher und anschließend durch zwei NaOH-Wäscher geleitet:



Nach vollständigem Austausch der Reaktoratmosphäre wurde der Reaktor durch einen eingangsseitigen Absperrhahn und einen Hahn am Ausgang des Teflonbehälters gasdicht verschlossen und die Behandlung fortgesetzt. Ein Schema der Behandlungsanlage zur gleichzeitigen abrasiven und korrosiven Beanspruchung der Werkstoffe ist in Abb. 5 dargestellt.

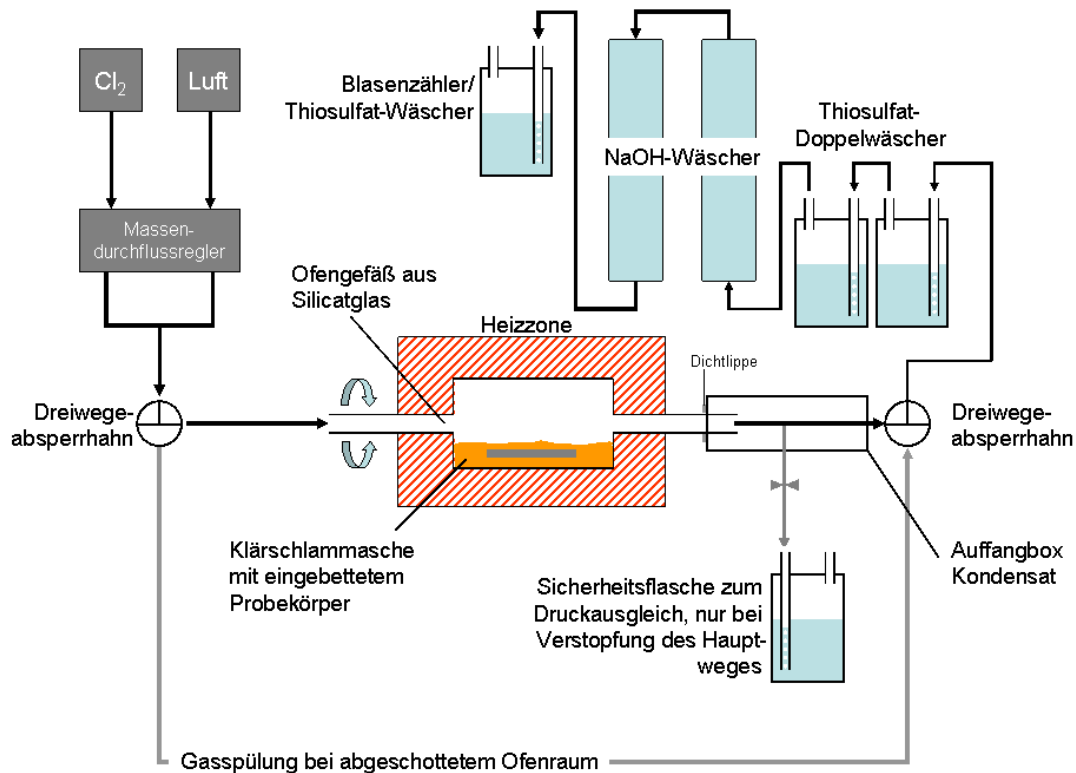


Abb. 5: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Probekörpern bei gleichzeitiger abrasiver Belastung in Klärschlammmasche und Chlorgasatmosphäre.

Während der Behandlung wurde die Atmosphäre 2x täglich erneuert. Nach ca. 150 Stunden wurde die Behandlung unterbrochen und die Hälfte der eingesetzten Probekörper für eine Zwischenauswertung entnommen. Anschließend erfolgten ein Austausch der Klärschlammmasche und die Fortführung der Behandlung mit den verbliebenen Probestäbchen für weitere ca. 150 Stunden.

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Chargen von Klärschlammmasche verwendet, die sich chemisch hauptsächlich hinsichtlich ihres Gehaltes an Eisenoxiden (überwiegend Fe_2O_3 , teilweise auch FeO) unterscheiden:

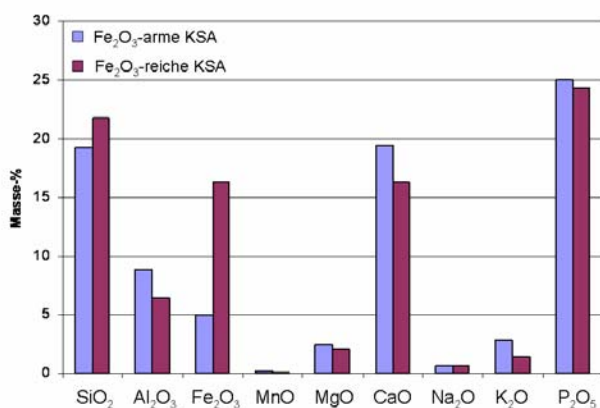


Abb. 6: Zusammensetzung der verwendeten Klärschlammmaschen, in denen die Probekörper im Pendelreaktor eingebettet wurden.

Die Untersuchungsbedingungen kombinieren eine *korrosive* (hohe Temperatur, hoher Chlorgehalt, Chloridbildung in der Klärschlammasche) mit einer *abrasiven* (Oberflächenabtrag infolge der Reibungskräfte zwischen Partikeln der Klärschlammasche und der Probe) Beanspruchung der ausgewählten Probekörper. Die Probekörper sind chemischen Angriffen durch die Atmosphäre (v. a. Cl_2), Komponenten der Klärschlammasche (z.B. Alkalien) und Reaktionsprodukten (Reaktionen von Komponenten der Klärschlammasche mit Cl_2 , wie z.B. gebildete Metallchloride) ausgesetzt.

Darüber hinaus können durch exotherme Reaktionen zwischen Aschekomponenten und Cl_2 auch lokal erhöhte Temperaturen auftreten. Die dabei freigesetzte Wärme wird an die Umgebung abgegeben und kann lokal zu Temperaturen $>1000^\circ\text{C}$ führen. Die Reibung der Klärschlammaschepartikel bzw. deren Reaktionsprodukte an der Oberfläche der Probekörper sorgen für eine zusätzliche mechanische Beanspruchung. Die Reaktion von Komponenten aus der Klärschlammasche mit dem Chlor, insbesondere der Schwermetalle (darunter auch der Eisenverbindungen), ist im Pendelreaktor bereits nach verhältnismäßig kurzer Zeit (ca. 30 min bis zu einer Stunde) abgeschlossen. Eventuelle Angriffe der Reaktionsprodukte auf die eingesetzten Werkstoffe spielen daher eine vergleichsweise geringe Rolle. In einem kontinuierlichen Prozess ist davon auszugehen, dass dem Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Korrosion eine größere Bedeutung zukommt.

3.4. Mechanische Untersuchungen

3.4.1. Biegeversuche

Die Messung der 4-Punkt-Biegefestigkeit erfolgte nach DIN EN 843-1:2008-08 in einer INSTRON-Prüfmaschine mit einer 5000 N-Kraftmessdose. Die Prüfmaschine erfüllt die Anforderungen der EN DIN 10002-2 Klasse 1. Für die Messungen wurde eine Belastungsvorrichtung mit einer Stützweite der äußeren Auflager von 40 mm und der inneren Auflager von 20 mm verwendet. Um die Belastung weitgehend reibungsfrei aufzubringen wurden die Auflager- und Belastungsrollen durch Magnete fixiert, die eine Bewegung der Rollen (Reibungsminimierung) bei Lastaufbringung gewährleisten.

Nach Einlegen und Ausrichten der Proben in die Belastungseinrichtung wurde eine probenspezifische Vorlast aufgebracht. Anschließend wurden die Proben mit einer empirischen Prüfgeschwindigkeit bis zum Bruch belastet und die Maximalkraft protokolliert. Die jeweils gewählte Beanspruchungsgeschwindigkeit gewährleistet die Einhaltung der Normanforderung, dass der Bruch in einem Zeitraum zwischen 5 bis 15

Sekunden erfolgen soll. Nach dem Bruch wurden die Bruchstücke zusammengesetzt und die Risslagen dokumentiert.

Die Bruchspannung bzw. die Biegefestigkeit σ_f [MPa] berechnet sich nach Gleichung (4):

$$\sigma_f = \frac{3Fd}{bh^2} \quad (4)$$

F..... maximale Kraft [mm]

b..... Breite der Probe [mm]

h..... Höhe der Probe [mm]

d..... Mittelwert der Abstände zwischen den Achsen der inneren und äußeren Auflagerrollen [mm]

Die folgende Probendimension wurde untersucht:

Biegestab $3 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm} \geq 45 \text{ mm}$.

Abweichung der Planparallelität nicht über 0,02 mm.

Die Proben wurden aus Platten bzw. Stäben herausgesägt und die Längskanten gefast. Die Proben wurden vor der Prüfung einer Sichtprüfung unterzogen. Dabei waren keine sichtbaren Mängel an den Proben erkennbar.

3.4.2. E-Modulbestimmung

Die Bestimmung des E-Moduls erfolgte mit der Resonanzmethode nach DIN EN 843-2:2007-03. Hierbei werden an der in Kohlefaserschlaufen aufgehängten Probe mittels eines piezoelektrischen Sender-Empfängersystems die Resonanzfrequenzen der Biegeschwingung für die Bestimmung des E-Moduls gemessen.

Die Messunsicherheit wird durch die Unsicherheiten bei der Ermittlung der Einzelmesswerte der zu berücksichtigenden Eingangsgrößen bestimmt. Der resultierende Gesamtfehler für den E-Modul beträgt $\pm 1 \%$ für einen Vertrauensbereich von 95%.

Der E-Modul berechnet sich aus Gleichung (5).

$$E = 0,946 \left(\left(\frac{m f_f^2}{b} \right) \left(\frac{l}{h} \right)^3 \left(1 + 6,585 \left(\frac{h}{l} \right)^2 \right) \right) \quad (5)$$

m Masse der Probe [kg]

b..... Breite der Probe [m]

h..... Höhe der Probe [m]

l..... Länge der Probe [m]

f_f Resonanzfrequenz der Biegegrundschwingung [Hz]

f_t Resonanzfrequenz der Torsionsgrundschwingung [Hz]

Die folgende Probendimension wurde untersucht:

E-Modulprobe $5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm} \geq 110 \text{ mm}$.
 Abweichung der Planparallelität nicht über 0,02 mm.

Die Probenfertigung erfolgte analog zu 3.4.1, jedoch ohne Fasen und weist daher die gleichen Toleranzen auf.

3.4.3. Zugversuche

Die Zugversuche erfolgten nach EN 10002-1:2001 bei Raumtemperatur in einer kalibrierten Zugprüfmaschine, die den Anforderungen der EN ISO 7500-1 der Klasse 1 entspricht. Die Belastungsvorrichtung war einseitig mit einer frei beweglichen Zugkupplung zur selbständigen Ausrichtung versehen.

Nach Einbau der Probe in die Zugspannvorrichtungen wurden zwei Dehnungsaufnehmer INSTRON Typ 2620-601 an die schmalen Seiten der Probe geklemmt. Anschließend wurde die Probe dehnungsgeregelt bis zu einer Dehnung von 2% belastet. Der Versuch wurde zum Abnehmen des Dehnungsaufnehmers angehalten und danach in Wegregelung bis zum Bruch weitergeführt.

Die Probenentnahme der Zug- und E-Modulproben ist in Abb. 7 dargestellt. Die Probenentnahme erfolgte nur bei den Legierungen 48M29 und 49M30.

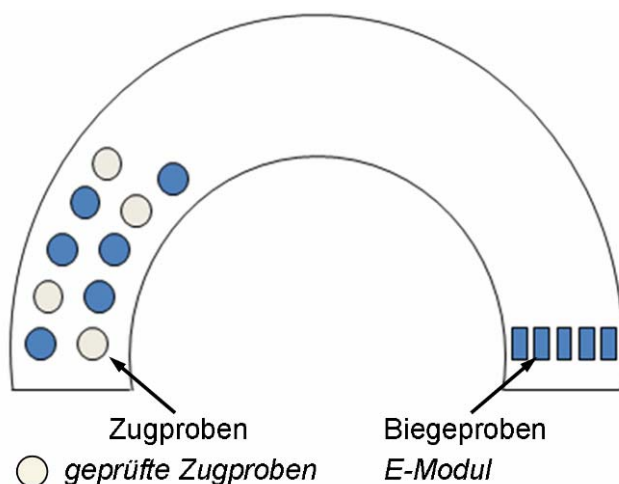


Abb. 7: Links: schematische Darstellung der Probenentnahme aus der Rohrgeometrie. Die geprüften Proben sind farblich gekennzeichnet. Rechts: Metallischer Grundwerkstoff mit jeweils einer daraus präparierten Zug- und E-Modulprobe (Biegeprobe).

3.4.4. Röntgen-Refraktions-Topographie

Untersuchungen von Keramikwerkstoffen erstreckten sich bei der BAM auch auf die Charakterisierung der Degradation durch Rissbildung mit dem in der BAM entwickelten zerstörungsfreien Verfahren der Röntgen-Refraktions-Topographie. Auf Grund der kurzen Röntgen-Wellenlänge von etwa 0,1nm können innere Oberflächen inklusive Grenzflächen von Nano- bis Mikrometer-Dimensionen detektiert werden (Abb. 8).

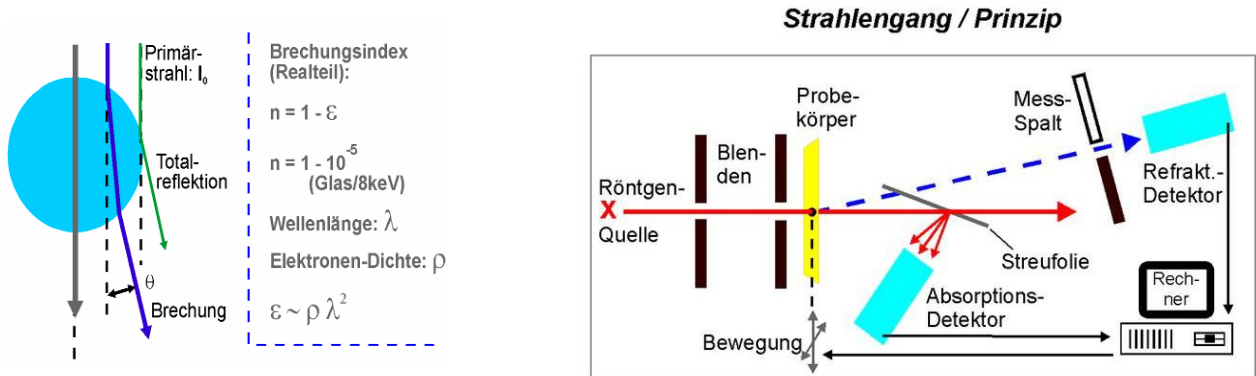
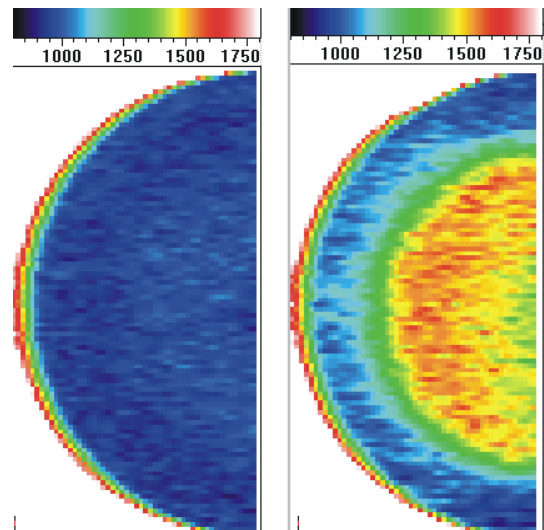


Abb. 8: Links: schematische Darstellung der Reflexionsereignisse. Rechts: schematische Darstellung der Röntgen-Refraktions-Messapparatur.

Die spezifischen Oberflächen durch Partikel, Risse und Poren werden quantitativ bestimmt. Das Verfahren liefert Dichte-Radiogramme und Grenzflächen-Topogramme mit bis zu 10 μm Ortsauflösung, die den Informationsgehalt mikroskopischer Schlibilder weit übertreffen. In monochromatischen Röntgen-Raster-Radiogrammen aus Absorptionsmessungen können zunächst die lokalen Dichteunterschiede durch Inhomogenitäten mit einer Genauigkeit weit unter 1 % sichtbar gemacht werden (Abb. 9, links).

Abb. 9: links: monochromatisches Raster-Radiogramm einer 0,3 mm SiC-Scheibe von 15 mm Durchmesser mit lokalen Dichtefluktuationen bis 5 %

rechts: Röntgen-Refraktions-Topogramm der über die Folien-Dicke gemittelten lokalen spezifischen Oberfläche im Gefüge. Im Zentrum die durch Laser-Thermo-Schock-Schädigung um 50% erhöhte spezifische Oberfläche der entstandenen Spannungsrisse.



Des Weiteren werden Mikrorisse und deren Vorzugsrichtung, Mikroporen-Oberflächen und Grenzflächen zwischen Gefügebestandteilen und spezifische Oberflächen detektiert, hier nach Thermoschock-Behandlung (Abb. 9, rechts).

So werden beide Arten von Material-Inhomogenitäten abgebildet. Damit ist die Methode hinsichtlich der Erfassung des gesamten Materialvolumens den mikroskopischen Techniken überlegen, weil sie repräsentativ für das gesamte geprüfte Volumen ist. Sie ist allerdings wegen der hohen Absorption der erforderlichen niederenergetischen Röntgenstrahlung bis 25 keV auf Metalle im Allgemeinen und auf dicke, stark absorbierende Keramiken im Speziellen nicht anwendbar.

4. Ergebnisse

4.1. Pack Cementation – Vorversuche auf Alloy 602CA

Für den Beschichtungsprozess wurden die mit Probe und Pulvermischung gefüllten Korundtiegel in einem Rohrofen unter Ar + 5% H₂ erst auf 200°C aufgeheizt um Restfeuchtigkeit zu entfernen und dann für mehrere Stunden bei der jeweiligen Prozess-temperatur (1000 bzw. 1100°C) thermisch behandelt. Eine Auswahl der durchgeführten Versuche ist in Tabelle 1 aufgeführt. Grau hinterlegte Beschichtungen werden anschließend im Detail diskutiert.

	Pulverzusammensetzung	1000°C, 5h	1100°C, 3h
Aluminium Monodiffusion	10% Al, 1% NH ₄ Cl, Rest Al ₂ O ₃	✓ - 162µm Schichtdicke (4.1.1.1)	~ - 365µm Schichtdicke horizontale Risse 100 - 150µm unter der Oberfläche
	25% Al, 3% NH ₄ Cl	x - 1.8mm Schichtdicke sehr voluminös & spröde	x - 1.9mm Schichtdicke sehr voluminös & spröde
Silizium Monodiffusion	10% Si, 1% NH ₄ Cl	x spröde Nickelsilizide, die abplatzen (4.1.1.2)	x ^{a)}
	30% Si, 9% NH ₄ C	x ^{a)}	x ^{a)}
Al / Si Codiffusion	6,5% Si, 0,5% Al, 2% NH ₄ Cl	x ^{a)}	x ^{a)}
	7% Si, 1% Al, 2% NH ₄ Cl	✓ - 51µm Schichtdicke Codiffusionsschicht (4.1.1.3)	x ^{a)}
	9% Si, 3% Al, 2% NH ₄ Cl	✓ - 83µm Schichtdicke ^{b)}	✓ - 74µm Schichtdicke Codiffusionsschicht
	15% Si, 4% Al, 4% NH ₄ Cl	✓ - 59µm Schichtdicke ^{b)}	✓ - 74µm Schichtdicke ^{b)}
	7% Si, 1% Al, 2% CrCl ₃ · 6H ₂ O	✓ - 39µm Schichtdicke ^{b)}	-
	9% Si, 3% Al, 4% CrCl ₃ · 6H ₂ O	✓ - 85µm Schichtdicke ^{b)}	-
	14% Si, 4 % Al, 4% CrCl ₃ · 6H ₂ O	✓ - 120µm Schichtdicke ^{b)}	-

Tabelle 1: Pack Cementation Versuche

- x es konnte keine zufriedenstellende Schicht erzielt werden
- ✓ Bildung einer optisch einwandfreien, dichten, fest anhaftenden Schicht)
- a) Bildung von Nickelsiliziden (ähnlich wie 10% Si, 1% NH₄Cl, 89% Al₂O₃; 1000°C; 5h)
- b) kein Si-Gradient

4.1.1.1. Aluminium Monodiffusionsschichten

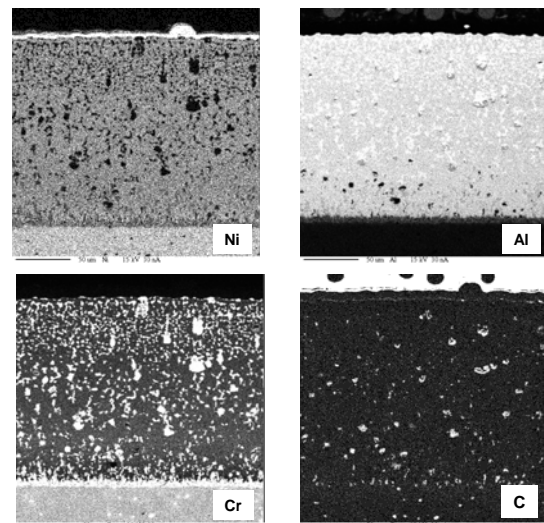
Abb. 10 zeigt eine Aluminiummonodiffusionsschicht im Querschliff und die dazugehörigen Elementverteilungsbilder. Unter den gewählten Bedingungen bildete sich eine gleichmäßige, glatte, fest anhaftende Aluminium-Diffusionsschicht von etwa 160µm Dicke. Um die Schutzwirkung möglichst zu maximieren, wurde ein möglichst hoher Aluminiumgehalt angestrebt und so als Hauptphase δ -Ni₂Al₃ mit etwa 35 Gew.% Al erhalten. Als Ausscheidungen sind vor allem Chrom- aber auch Titancarbi- de und aluminiumreiche Chromaluminide zu finden. Am Übergang von Schicht zu Substrat bildet sich ein dünnes, durchgehendes, chromreiches Band aus. Die Pulverzusammensetzung „10% Al, 1%NH₄Cl, 89% Al₂O₃“ erwies sich als optimal. Höhere Aluminiumgehalte führten zu einer zu hohen Aluminiumaktivität und unkontrolliertem Aufwuchern von sehr voluminösen und spröden Schichten. Auch bei höheren Prozesstemperaturen wurden sehr dicke Schichten mit hohen inneren Spannungen erhalten, die – in Kombination mit der zunehmenden Versprödung durch den hohen Aluminiumgehalt – ebenfalls zu Abplatzungen führten.



Schichtdicke: 160µm

Hauptphasen: δ -Ni₂Al₃, Cr₂₃C₆ als Ausscheidung

Abb. 10: Querschliff und Elementverteilungsbilder von Alloy 602CA, beschichtet mit 10% Al, 1%NH₄Cl, 89% Al₂O₃, 1000°C, 4h



4.1.1.2. Silizium Monodiffusionsschichten

Reine Siliziumschichten erwiesen sich als sehr schwierig herzustellen. Bei allen untersuchten Bedingungen wurden sehr spröde und relativ niedrig schmelzende Nickel-silizidschichten (Schmelzpunkte: NiSi: 990°C; β -NiSi₂: 993°C) erhalten. Am Interface zwischen Schicht und Substrat entsteht hier eine Zone von ca. 50 µm Dicke, die sich aus kolumnar gewachsenen Chromsiliziden und Nickelaluminiden zusammensetzt. Über dieser Schicht setzt sich das Material hauptsächlich aus Nickelsilizidphasen mit Einschlüssen aus dem Pulverpack zusammen.

4.1.1.3. Gleichzeitige Abscheidung von Aluminium und Silizium

Für die gleichzeitige Abscheidung von Aluminium und Silizium ist es essentiell, ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen in der Pack Cementation aktiven Spezies zu finden. Im Fall von Aluminium und Silizium sind hauptsächlich AlCl und SiCl_2 an der Schichtbildung beteiligt. Da SiCl_2 bei 1000°C wesentlich geringere Dampfdrücke entwickelt als AlCl , muss in die Wahl der Pulverzusammensetzung einige Überlegung investiert werden. So wird Si im Überschuss zum Pulver zugegeben. Ein zu geringer Aluminiumanteil im Pulver führt zu spröden abplatzenden Schichten, die sich ähnlich wie reine Si-Schichten verhalten. Zu viel Aluminium hingegen unterdrückt die Bildung von SiCl_2 so weit, dass kein Siliziumgradient in der erhaltenen Schicht nachweisbar ist. Die Berechnung der Dampfdrücke der aktiven Spezies bei unterschiedlichen Temperaturen kann als Hilfe zur Abschätzung der späteren Pulverzusammensetzung herangezogen werden (Abb. 11).

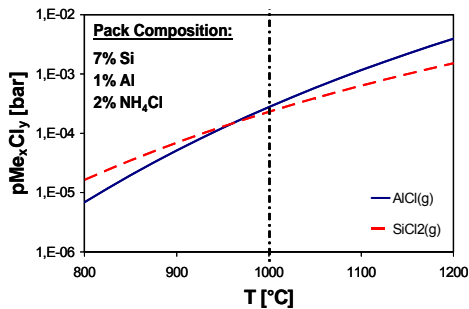


Abb. 11: Dampfdrücke von SiCl_2 und AlCl für eine Pulvermischung mit 7% Si, 1% Al, 2% NH_4Cl , 90% Al_2O_3 . Die ähnlichen Partialdrücke bei einer Temperatur von 1000°C deuten an, dass diese Mischung zur gleichzeitigen Abscheidung von Si und Al bei 1000°C geeignet ist.

Abb. 12 zeigt eine Al-Si-Codiffusionsschicht. Beide Elemente weisen eine gleichmäßige Verteilung (Si: bis 10 Gew.%, Al: bis 25 Gew.%) über die $50\mu\text{m}$ dicke Schicht auf. Im inneren Bereich der Schicht können außerdem Chromsilizid- und -carbidauscheidungen nachgewiesen werden.

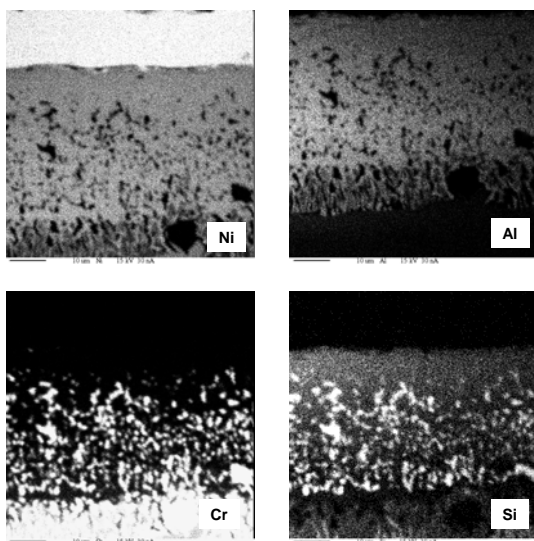


Abb. 12: Silizium-Aluminium-Codiffusions-Schicht auf Alloy 602 CA, Elementverteilung im Querschliff

Pulver: 7% Si, 1% Al, 2% NH_4Cl ; 1000°C , 5h

Zusätzlich zu den thermodynamischen Betrachtungen müssen Oberflächen- und Diffusionsprozesse berücksichtigt werden. So spielt die Zusammensetzung der zu beschichtenden Legierung eine nicht unbeträchtliche Rolle und die für Alloy 602CA gewonnenen Erkenntnisse müssen an die Gegebenheiten bei den späteren Versuchslegierungen 48M29, 49M30 und 58M35 angepasst werden. Im Allgemeinen können die Ergebnisse aus den Vorversuchen aber auch hier übernommen werden. Nur im komplexeren Fall der Al-Si-Codiffusionsschichten zeigte sich, dass eine leichte Variation der Pulverzusammensetzung von 7% Si, 1% Al, 2% NH₄Cl, 90% Al₂O₃ zu 9% Si, 3% Al, 2% NH₄Cl, 86% Al₂O₃ notwendig ist, um Codiffusionsschichten zu erzeugen.

4.2. Auslagerung in Hochtemperaturchloratmosphären

4.2.1. Nickelbasislegierungen

4.2.1.1. Statische Auslagerungsversuche

Die Probencoupons (10x15x4mm³) wurden mittels Pack Cementation beschichtet und anschließend, jeweils zur Hälfte in Klärschlammasche eingebettet, bei 800 und 1000°C in Atmosphären von 5 bzw. 10% Chlor in synthetischer Luft ausgelagert.

Dabei wurden aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche folgende Beschichtungssysteme gewählt:

- ohne Beschichtung
- 9% Si, 3% Al, 2% NH₄Cl, 86% Al₂O₃
- 10% Al, 1% NH₄Cl, 89% Al₂O₃

4.2.1.2. Auslagerung bei 1000°C

Auslagerungsversuche bei 1000°C und 10% Cl₂ zeigten bereits nach 100 Stunden Auslagerungsdauer einen ersten Angriff auf die untersuchten Werkstoffe. Abb. 13 vergleicht das Verhalten der unbeschichteten Legierung 58M35 mit den beiden verschiedenen Beschichtungssystemen auf dem gleichen Grundwerkstoff.

Bei der ungeschützten Legierung ist ein starker korrosiver Angriff mit Oxid- und Nitridbildung bis in eine Tiefe von 300µm zu verzeichnen. Gleichzeitig werden an den Korngrenzen ausgeschiedene Chromcarbide selektiv aufgelöst.

Die Korrosionsbeständigkeit kann durch die Aufbringung von Diffusionsschichten dagegen deutlich erhöht werden. Im Gegensatz zur unbeschichteten Probe bieten bei-

de Diffusionsschichttypen durch ihr Aluminiumreservoir einen gewissen Schutz gegenüber den aggressiven Atmosphären.

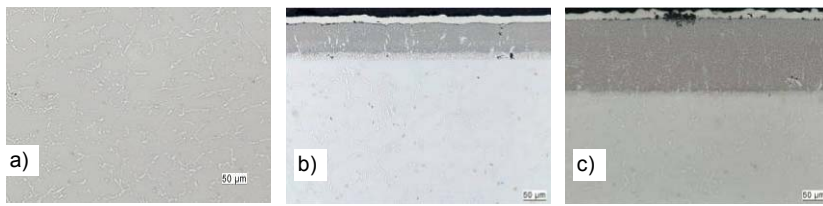


Abb. 13.1: Leg 58M35: Ausgangszustand - a) unbeschichtet, b) nach Beschichtung mit 9% Si, 3% Al, 2% NH_4Cl , 86% Al_2O_3 und c) mit 10% Al, 1% NH_4Cl , 89% Al_2O_3

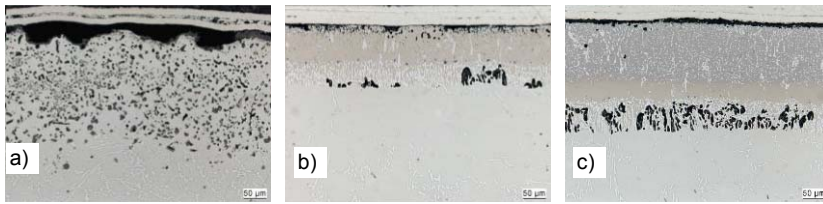
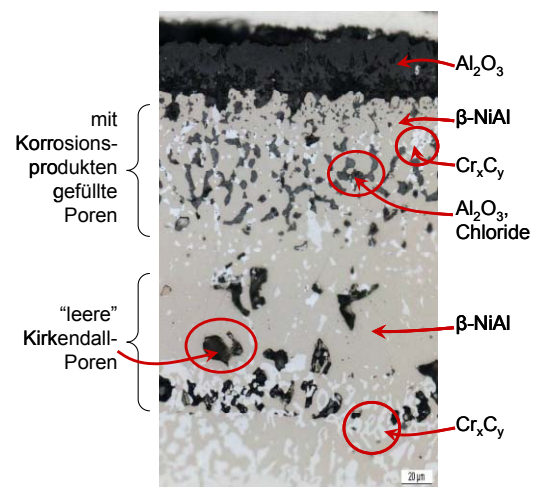


Abb. 13.2: Leg 58M35: a) unbeschichtet, b) beschichtet mit 9% Si, 3% Al, 2% NH_4Cl , 86% Al_2O_3 und c) mit 10% Al, 1% NH_4Cl , 89% Al_2O_3 nach 100h Auslagerung in 10% Cl_2 + synthetische Luft bei 1000°C

Erste Spuren innerer Oxidation und eine Abreicherung von Aluminium durch aktive Oxidation können oberflächlich auch an den beschichteten Proben festgestellt werden. In der siliziumhaltigen Codiffusionsschicht ist im Gegensatz zur Aluminiummonodiffusionsschicht ein ca. 25µm breiter Bereich mit stark fortgeschrittener innerer Oxidation und den entsprechenden mit Oxiden und Chloriden gefüllten Poren erkennbar. In Anbetracht dieser stärkeren Korrosion der Codiffusionsschichten und bei zusätzlicher Berücksichtigung der Tatsache, dass sich durch reine Aluminiumdiffusion sehr leicht wesentlich dickere Schichten herstellen lassen, scheinen Aluminiummonodiffusionsschichten unter chlorierend-oxidierenden Hochtemperaturbedingungen besser als Korrosionsschutz geeignet zu sein.

Zusätzlich zum oberflächlichen Angriff beginnt sich bei den Diffusionsschichten bereits nach 100 Stunden ein zweiter Porenhorizont auszubilden. Nach 300 Stunden (Abb. 14) wird das Bild noch deutlicher:

Abb. 14: Querschliff der alitierten Legierung 48M29 nach 300h Auslagerung in 10% Cl_2 + synth. Luft bei 1000°C



An der Probenoberfläche hat sich durch aktive Oxidation eine dicke, poröse Aluminiumoxidschicht gebildet. Darunter liegt der obere Porenhorizont – die mit Korrosions-

produkten gefüllten Poren. Unter der darauf folgenden fehlerstellenärmeren Zone, die hauptsächlich aus β -NiAl aufgebaut ist, trifft man schließlich auf den zweiten Porenhorizont aus "leeren" Poren, die sich an der Interdiffusionszone gebildet haben. Sie resultieren aus Diffusionsprozessen, denen alitierte Nickelbasislegierungen bei Temperaturen ab etwa 1000°C unterworfen sind.

Die Auslagerung einer beschichteten Probe an Luft bestätigt diese Annahme: Abb. 15 zeigt den Querschliff von a) der alitierten Legierung 58M35 im Ausgangszustand und nach 300 Stunden Auslagerung an Luft bei b) 800°C und c) 1000°C . Deutlich ist das unterschiedliche Verhalten der Materialien bei den verschiedenen Auslagerungstemperaturen zu erkennen: Einerseits durch die bereits beschriebene Bildung der Kirkendallporen und andererseits durch einen starken Schichtdickenzuwachs von etwa 160 auf $330\ \mu\text{m}$ aufgrund der verstärkten Diffusion ab etwa 1000°C .

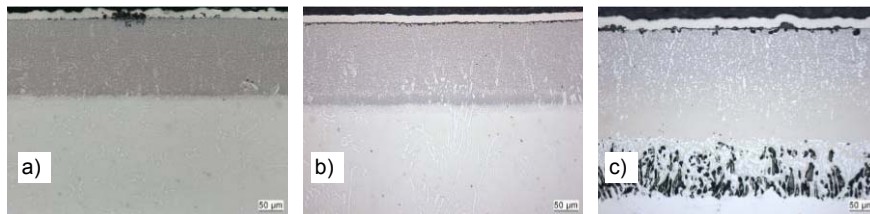
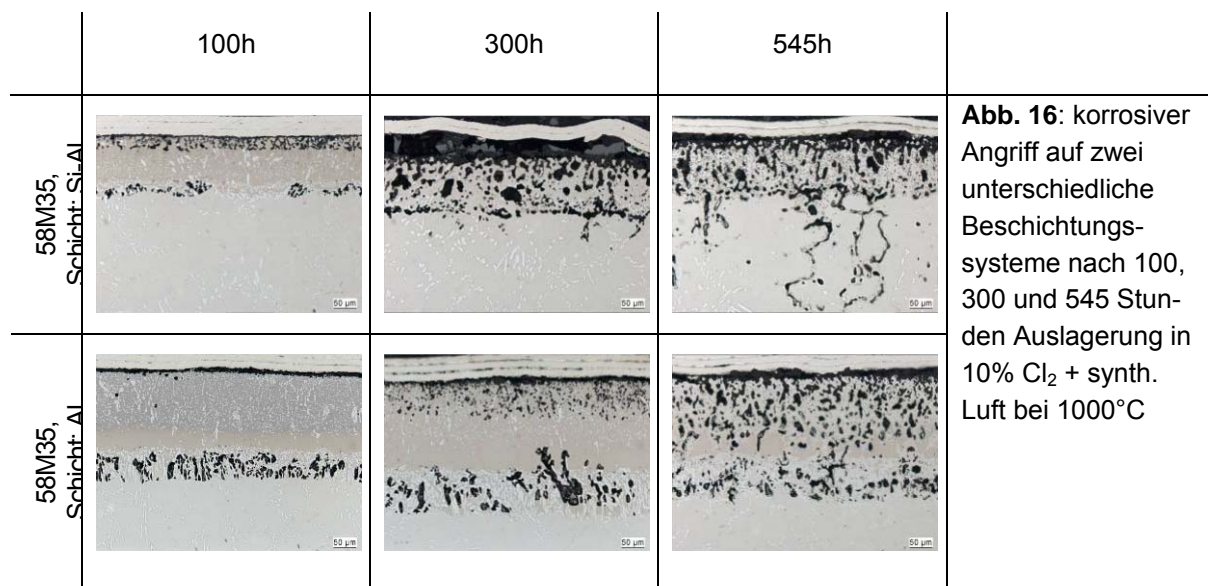


Abb. 15: Leg 58M35 beschichtet mit 10% Al, 1% NH_4Cl , 89% Al_2O_3 : a) Ausgangszustand und nach 300h Auslagerung an Luft bei b) 800°C und c) 1000°C

Im Verlauf der Korrosionsversuche zeigt sich wie erwartet ein fortschreitender korrosiver Angriff durch zuerst oberflächennahe innere Oxidation, die sich immer weiter über die Schicht ausbreitet, bis hin zum tiefgehenden Angriff auf den Grundwerkstoff (Abb. 16).



Eine Reduktion des Chlorgehalts in der Atmosphäre von 10 auf 5% resultierte in einem reduzierten Fortschritt der Korrosion, erkennbar an einer geringeren Tiefe der

Korrosionsfront bei gleicher Auslagerungsdauer (Abb. 17). Das typische Bild des Korrosionsangriffs bei 1000°C mit aktiver Oxidation in der Schichttrandzone und Ausbildung eines zweiten, grobporigen Bandes an der Interdiffusionszone bleibt aber bestehen (Abb. 18).

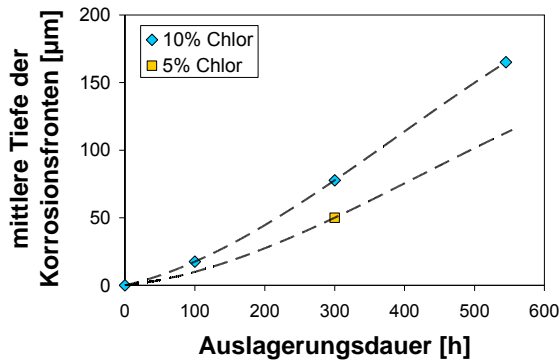


Abb. 17: Tiefe der Korrosionsfronten in Aluminium-Diffusionsschichten bei Auslagerung in 5 bzw. 10% Cl₂ + synth. Luft und 1000°C (Mittelwerte)



Abb. 18: Leg. 49M30 mit Aluminium-Diffusionsschicht nach 300h Auslagerung in 5% Cl₂ + synth. Luft bei 1000°C

4.2.1.3. Auslagerung bei 800°C

Bei 800°C Auslagerungstemperatur ist die Schichtverbreiterung aufgrund der reduzierten Diffusion deutlich geringer und es kommt auch nicht mehr zur Ausbildung des Kirkendall-Poren-Horizonts wie in Abb. 15. Sämtliche Korrosionsreaktionen verlaufen bei niedrigeren Temperaturen weniger heftig als bei 1000°C. In einer 10% Cl₂ - Atmosphäre ist aber dennoch ein deutlicher korrosiver Angriff zu verzeichnen. Bei 5% Cl₂ in synthetischer Luft dagegen ist eine weitestgehende Schutzwirkung der Beschichtung unter statischen Bedingungen gegeben. Nur an einzelnen Stellen, wo eine Schädigung der gebildeten Al₂O₃-Deckschicht auftritt, kommt es zur aktiven Oxidation mit Angriff auf die Aliterschicht und Bildung von voluminösem, porösem Al₂O₃ an der Oberfläche (Abb. 19, Mitte).



Abb. 19: lokaler Angriff auf eine Al-Diffusionsschicht auf Leg. 49M30 nach 300h Auslagerung bei 5% Cl₂ in synth. Luft und 800°C

4.2.1.4. Einfluss der Klärschlammasche

Die Proben wurden jeweils zur Hälfte in Klärschlammasche eingebettet. Dadurch waren diese Teile der Proben vor dem direkten Kontakt mit dem Chlorgasstrom geschützt, was einen geringeren korrosiven Angriff und die Möglichkeit zur längeren Aufrechterhaltung der schützenden Wirkung der Aluminiumoxidschicht zur Folge hatte. Besonders gut ist dies am Beispiel einer bei 800°C ausgelagerten Probe ersichtlich (Abb. 20). Hier war der linke Teil der Probe in Klärschlammasche eingebettet, während der rechte der Chloratmosphäre voll ausgesetzt war. Der wesentlich stärkere Angriff und das Aufwachsen voluminöser Oxide durch die verstärkte aktive Oxidation auf der rechten Seite sind deutlich erkennbar.

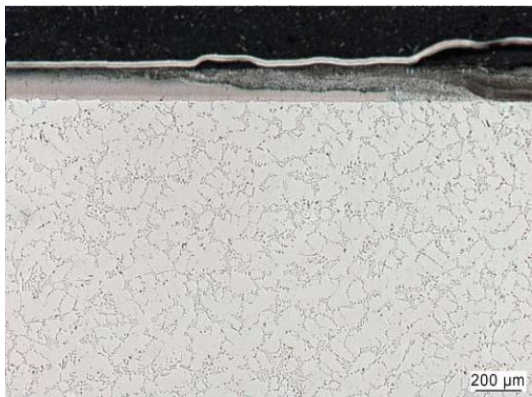


Abb. 20: 58M35, Al-Si-Schicht: Auslagerung bei 800°C, 10% Cl₂ + synthetische Luft, 120 Stunden, Übergang mit (links) → ohne Klärschlammasche (rechts)

Die Ergebnisse thermodynamischer Betrachtungen sagen für eine Atmosphäre mit 5 bis 10% Cl₂ und 20% O₂, bei 800 bzw. 1000°C die Oxidation des Aluminiums zu Al₂O₃ voraus. Der Selbstheilungsmechanismus der gebildeten Schicht ist aber bei hohen Temperaturen durch die großen Chlorgehalte in den Atmosphären stark eingeschränkt. Dadurch werden bereits geringe Schädigungen der Al₂O₃-Schutzschicht zu Startpunkten für den irreversiblen Kreisprozess der aktiven Oxidation. Diese führt zum Aufwachsen voluminöser, aber auch sehr poröser Al₂O₃-Schichten, die zum Abplatzen neigen und keine weitere Schutzwirkung aufweisen. Durch diese durchlässigen Schichten gelangt das Chlor bis an den Grundwerkstoff, wo der Sauerstoffpartialdruck so stark herabgesetzt ist, so dass kein Al₂O₃ mehr gebildet werden kann und das Schutzkonzept der Diffusionsschicht nicht mehr wirkt.

4.2.1.5. Untersuchungen im Pendelrohrföfen

Aufgrund der Ergebnisse der statischen Auslagerungsversuche wurden für die Untersuchungen mit einer zusätzlichen mechanischen Beanspruchung die mit 10% Aluminium aliierten Materialien eingesetzt. Legierungen mit Kombinationsschichten aus Si

und Al wurden aufgrund der bereits in den statischen Versuchen gezeigten eklatanten Schwächen nicht weiter untersucht.

Der abrasive Verschleiß, dem die alitierten Werkstoffe unter den Untersuchungsbedingungen ausgesetzt sind, führt zu einer verhältnismäßig raschen Beschädigung der an der Werkstoffoberfläche ausgebildeten Al_2O_3 -Schutzschicht. Infolge des hohen Chlorpartialdruckes werden aus dem Aluminium der Diffusionsschicht auch Aluminiumchlorid-Spezies gebildet, die in die Gasphase gelangen. Dadurch wird die Regeneration der Al_2O_3 -Schutzschicht erheblich beeinträchtigt und der Werkstoff verliert bereits nach kurzer Zeit seinen Schutz. Das Chlor tritt nach Gleichung (1) in Wechselwirkung mit den metallischen Bestandteilen der Ni-Basislegierung und reagiert mit diesen zu den entsprechenden Chloriden, die bei den herrschenden hohen Temperaturen überwiegend ins Kondensat übergehen. Bereits nach deutlich unter 160 h Behandlungsdauer ist das vorhandene metallische Material vollständig aufgelöst.

4.2.2. Siliziumcarbide

In diesem Projekt wurden vier unterschiedliche Siliziumcarbid-Varianten untersucht:

- SiSiC – reaktionsgebundenes siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid
- NSiC – nitridgebundenes Siliziumcarbid
- C/SiC holzmehlbasiert – aus Holzmehl hergestellter C-reicher Versuchswerkstoff
- C/SiC filzbasiert – C-reicher Versuchswerkstoff aus organischem Kohlenstofffilz

4.2.2.1. Statische Auslagerungsversuche

Ebenso wie die Nickelbasislegierungen wurden die keramischen Werkstoffe jeweils zur Hälfte in Klärschlammasche eingebettet und bei 800 bzw. 1000°C in chlorhaltigen Atmosphären ausgelagert.

Makroskopisch war in allen Versuchen schon nach 100h Auslagerung die Bildung von Bläschen an den Probenoberflächen zu erkennen, die als SiO_2 identifiziert werden konnten. Im Querschliff zeigte sich, dass bei allen untersuchten Proben das metallische Silizium zwischen den Siliziumcarbidpartikeln herausgelöst worden war, wobei der Angriff wesentlich stärker verlief, wenn das Material in Kontakt mit Klärschlammasche gekommen war (Abb. 21).

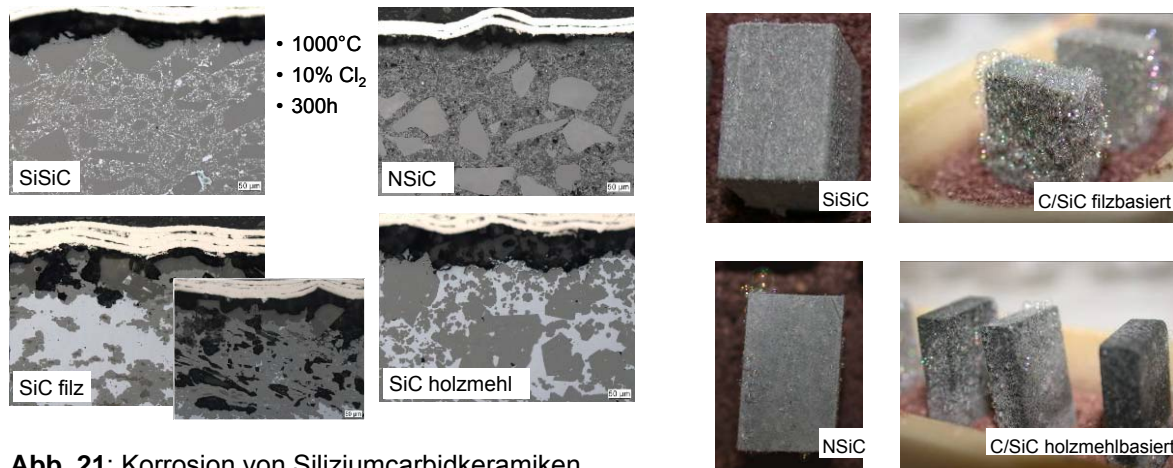


Abb. 21: Korrosion von Siliziumcarbidkeramiken

Entgegen den Erwartungen kann sich also unter den vorherrschenden Bedingungen keine schützende SiO_2 -Schicht auf dem Siliziumcarbid ausbilden. Die in der Klärschlamm-Asche enthaltenen Alkalien und Eisenoxide setzen den Schmelzpunkt des SiO_2 herab und verhindern so die Bildung einer durchgehenden und dichten Schutzschicht. So gelangt immer weiter Chlor an den Grundwerkstoff und bildet flüchtige Siliziumchloride, die wiederum in Kombination mit der schmelzflüssigen SiO_2 -Phase an der Oberfläche zur beobachteten Blasenbildung führen (Abb. 22).

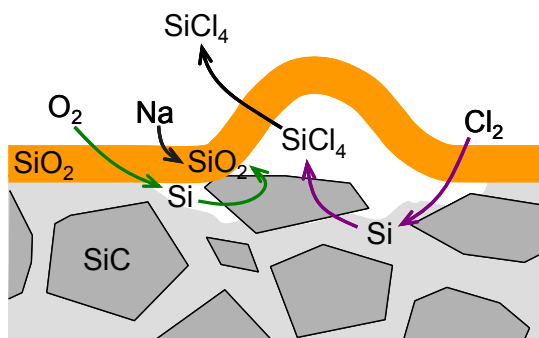
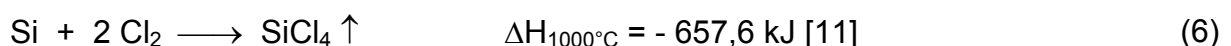


Abb. 22: Schematische Darstellung des Korrosionsmechanismus für Siliziumcarbid-Keramiken

4.2.2.2. Untersuchungen im Pendelrohrföfen

Die eingesetzten Siliziumcarbidwerkstoffe zeigen unter den gewählten Bedingungen eine teils sehr unterschiedliche Beständigkeit gegenüber Chlor. Die schlechteste Beständigkeit wird für SiSiC-Werkstoffe gefunden. Bereits nach 160 h werden hier mit Fe_2O_3 -armer Klärschlamm-Asche infolge von Korrosion gemäß (6)



erhebliche Materialverluste festgestellt, die mit weiterer Behandlungsdauer zunehmen (Abb. 23). Besonders nachteilig wirken sich Si-Überschüsse aus, die im Gefüge in Form reiner Si-Ausscheidungen auftreten und mit denen das Chlor bevorzugt reagiert. Das dabei gebildete SiCl_4 ist gasförmig und geht in die Atmosphäre über. Die

Verarmung an Silizium, die damit verbunden ist, führt erst zur Schädigung und schließlich zur Zerstörung des Werkstoffes. Infolge der stark exothermen Reaktion zwischen Si und Cl₂ können lokal Wärmespitzen entstehen, die zusätzlich die Korrosion der Gefügebestandteile begünstigen bzw. sich bildende Schutzschichten aus z.B. SiO₂ aufschmelzen und dadurch zerstören.

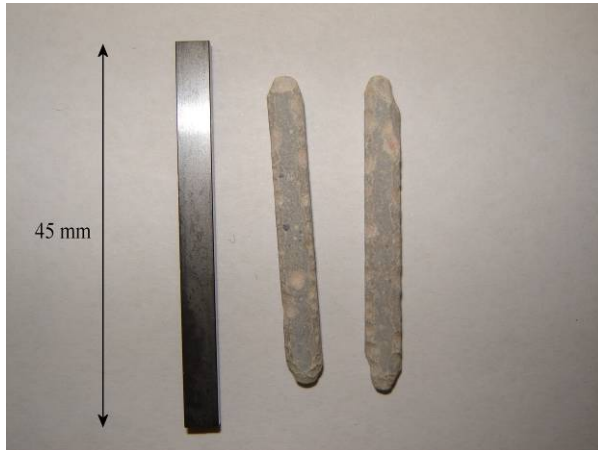
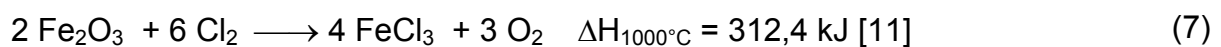
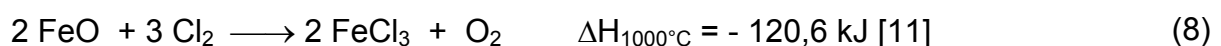


Abb. 23: SiSiC Proben nach der Behandlung bei 1000°C im Pendelrohrföfen zusammen mit Fe₂O₃-armer Klärschlammasche und 10% Cl₂ in Luft nach 320 Stunden. Links im Bild ein unbehandeltes Originalprobestäbchen. Deutlich sind in den behandelten Proben Korrosionsspuren zu erkennen. Vor allem an den Enden der Probestäbchen ist es zu einem erheblichen Materialverlust gekommen, der zu einer signifikanten Verkürzung der Proben führt. Auffällig ist die zum Teil starke lokale Begrenzung der Schädigungen.

Noch geringer ist die Beständigkeit des SiSiC, wenn die Behandlung mit Fe₂O₃-reicher Klärschlammasche erfolgt. Bereits eine Behandlungsdauer von weniger als 160 h führt zur vollständigen Auflösung des eingesetzten Probenmaterials. Neben stärkeren Abrasionseffekten, die durch eine höhere Anzahl härterer Aschebestandteile zustande kommen und zu einer schnelleren Beschädigung der Oberfläche des Werkstoffes führen, kann die erheblich stärkere chemische Beanspruchung des Werkstoffes auf die Reaktion der in der Asche vorhandenen Eisenoxide mit Chlor zurückgeführt werden. Der größte Anteil des in der Asche vorkommenden Eisens liegt in Form von Hämatit (Fe₂O₃) vor, das mit Chlor gemäß (7) endotherm zu Eisen(III)-chlorid (FeCl₃) reagiert:



Daneben liegt in weitaus geringerer Konzentration das Eisen auch in seinem zweiwertigen Oxid (FeO, z.T. in Form von Fe₃O₄) vor. Im Unterschied zum Hämatit reagiert das FeO mit Chlor in einer exothermen Reaktion gemäß (8), wobei ebenfalls Eisen(III)-chlorid gebildet wird:



Die dabei frei werdende Wärme wird an die unmittelbare Umgebung abgeführt und führt lokal zu einer starken Zunahme der Temperatur und damit einer Verstärkung des korrosiven Angriffs. Zusätzlich erweichen die passivierend wirkenden SiO₂-Schutzschichten und werden zerstört. Dadurch kann ein praktisch ungehinderter Chlorangriff an der Werkstoffmatrix erfolgen.

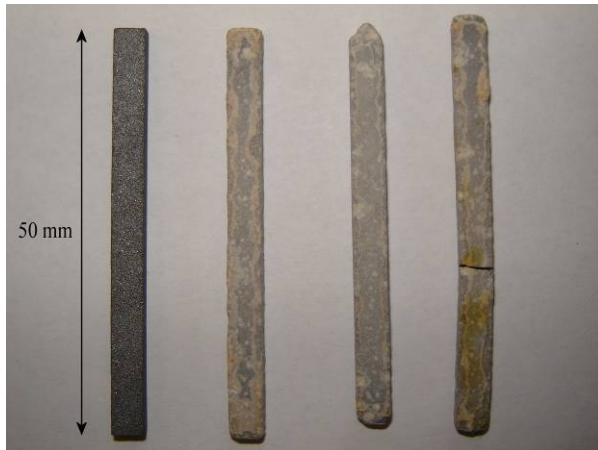


Abb. 24: C/SiC Proben nach 320stündiger Behandlung zusammen mit Fe_2O_3 -armer Klärschlammmasche und einer Atmosphäre aus Luft und 10% Cl_2 im Pendelrohrföfen bei 1000°C . Links im Bild ein unbehandeltes Originalprobestäbchen. Der Materialverlust ist im Vergleich zum SiSiC-Werkstoff deutlich geringer. Schädigungen treten vor allem dort auf, wo das Material am stärksten mechanisch belastet wird: Besonders an den Kanten und Enden der Probestäbchen sind stärkere Korrosionsspuren zu erkennen.

C/SiC-Werkstoffe besitzen bereits eine bessere Beständigkeit, obwohl auch hier vor allem an den abrasiv besonders belasteten Ecken und Kanten deutliche Schädigungen infolge der chemischen Korrosion festgestellt werden (Abb. 24). Signifikante Unterschiede zwischen holzmehl- und filzbasierten C/SiC-Materialien können nicht festgestellt werden.

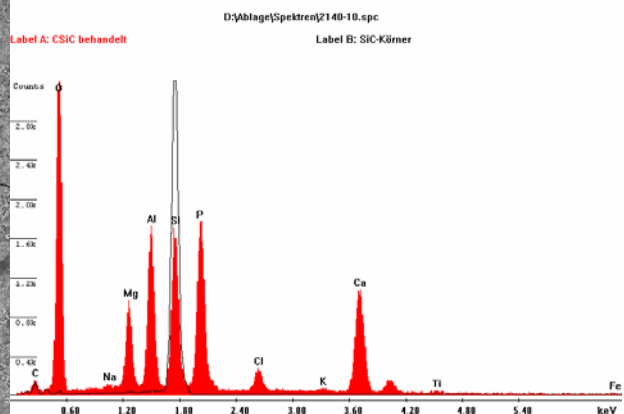
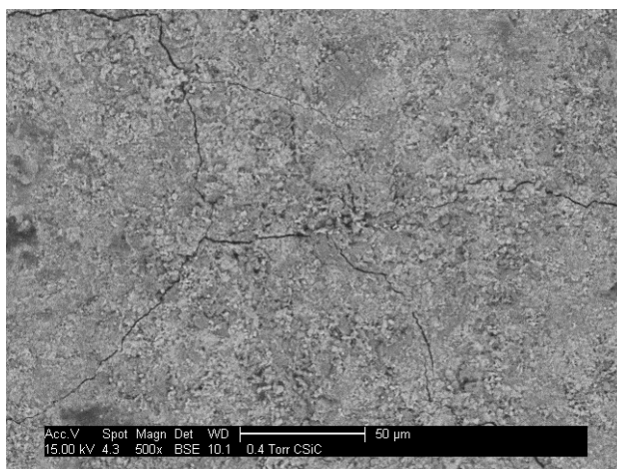
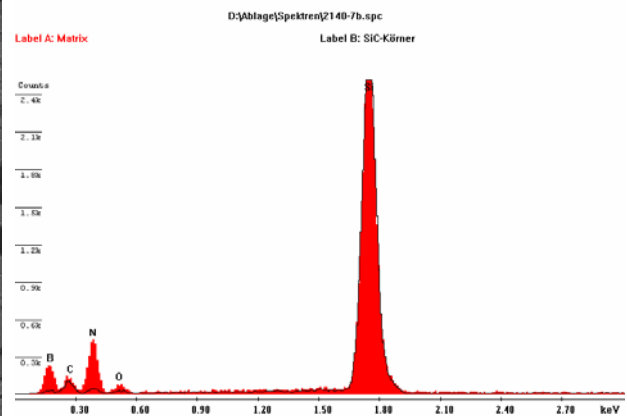
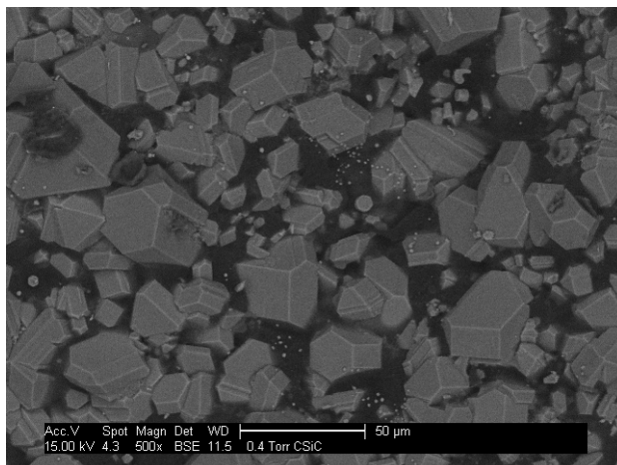


Abb. 25: EDX-Untersuchungen der Oberflächen unbehandelter (oben) und behandelter (unten) C/SiC-Probestäbchen, jeweils mit 500facher Vergrößerung.

Röntgenspektroskopische Untersuchungen (EDX-) an Oberflächen unbehandelter und im Pendelrohrföfen behandelter Probekörper zeigen, dass im Verlauf der Behandlung auf der Oberfläche der Probenstäbchen durch die Klärschlammasche und die von ihr mit dem Chlor gebildeten Chloride eine dünne Schicht erzeugt wird. Wie aus den Abb. 25 und Abb. 26 erkannt wird, ist die Zusammensetzung dieser Schicht praktisch immer gleich und unabhängig von der Zusammensetzung und Beschaffenheit der Probe. Darüber hinaus ist sie von zahlreichen Rissen durchsetzt und sehr porös, so dass sie das weitere Eindringen von Chlor in den Werkstoff nicht verhindert.

Wie bereits beim SiSiC sinkt die Beständigkeit der C/SiC-Materialien gegenüber Aschen mit hohen Fe_2O_3 -Gehalten durch die oben aufgeführten Gründe jedoch rapide: innerhalb von 160 h Behandlungsdauer werden auch hier die Probekörper vollständig aufgelöst. Da auch in den C/SiC-Werkstoffen Silizium in seiner elementaren Form auftritt, läuft die Korrosion im Wesentlichen nach den gleichen Mechanismen ab wie bei SiSiC-Werkstoffen.

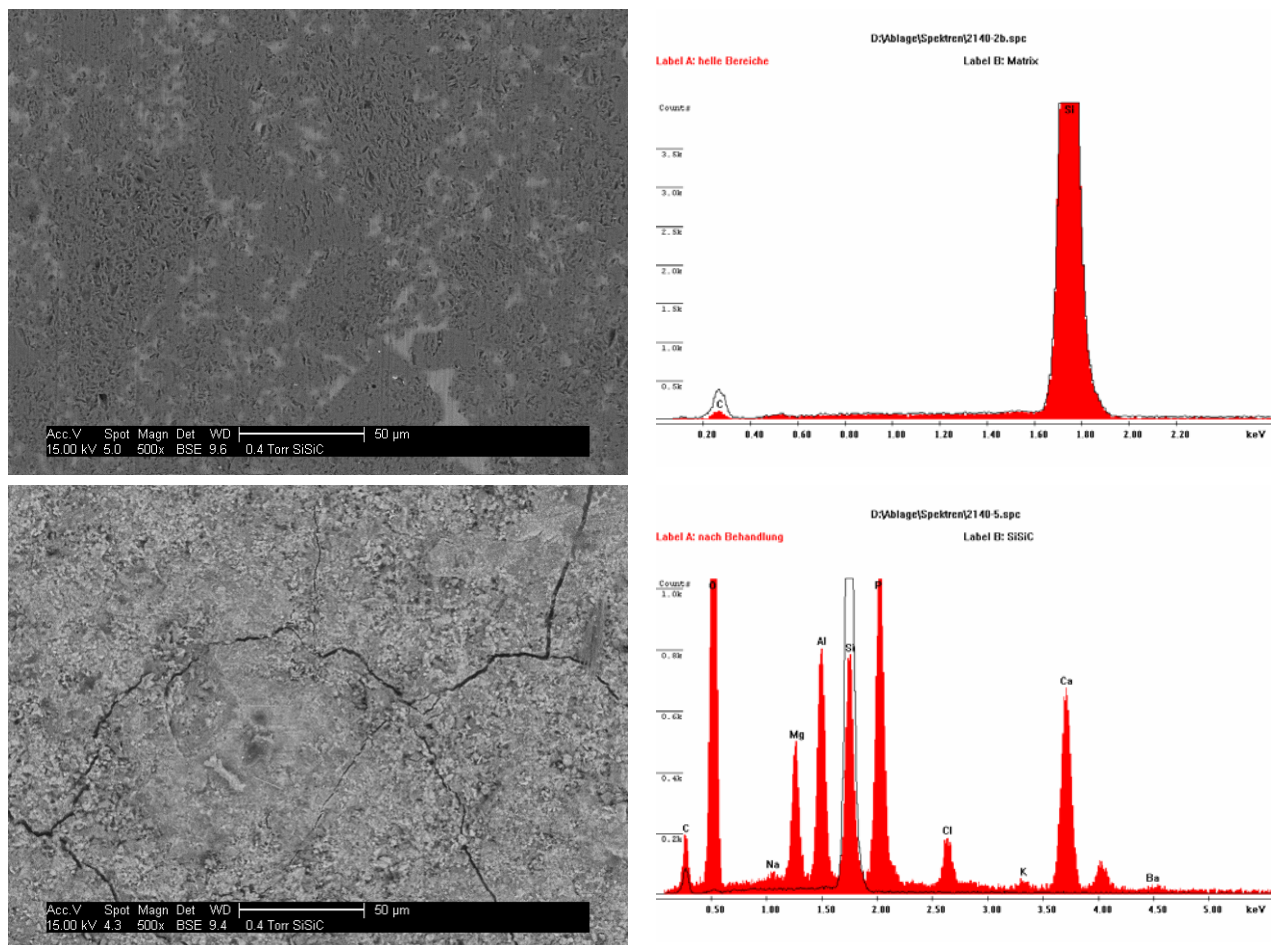


Abb. 26: EDX-Untersuchungen der Oberflächen unbehandelter (oben) und behandelter (unten) SiSiC-Probekörper, jeweils mit 500facher Vergrößerung. Die Oberfläche der behandelten Probekörper enthält typische Bestandteile der eingesetzten Klärschlammasche.

In EDX-Untersuchungen an Queranschliffen der behandelten Probestäbchen ist zu erkennen, dass die Klärschlammaschekomponenten nur am äußersten Rand der Probekörper auftreten (Abb. 27). Die Diffusion einzelner Bestandteile ins Innere der Probenkörper wird nicht festgestellt. Eine Verbindungsbildung zwischen Bestandteilen der KSA und dem an der Oberfläche der Probenkörper gebildeten SiO_2 ist jedoch nicht auszuschließen.

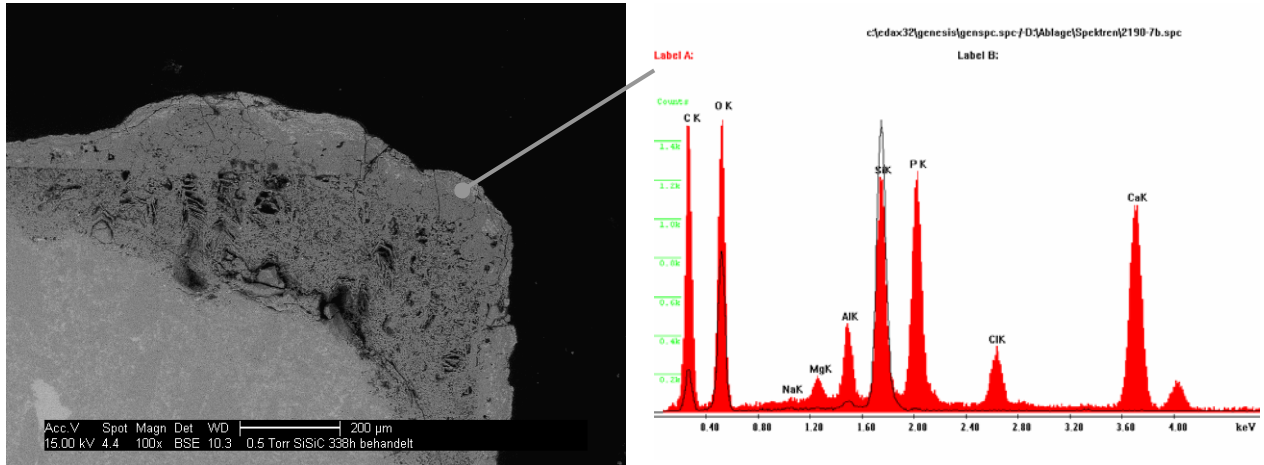


Abb. 27: EDX-Aufnahme von der Kante eines SiSiC-Probestäbchens. In der äußersten Randzone (im Bild etwas hellere Bereiche am Rand) treten vermehrt typische Klärschlammaschekomponenten auf.

Von den SiC-Werkstoffen weisen die nitrierten SiC-Keramiken (NSiC) die beste Beständigkeit auf (Abb. 28).

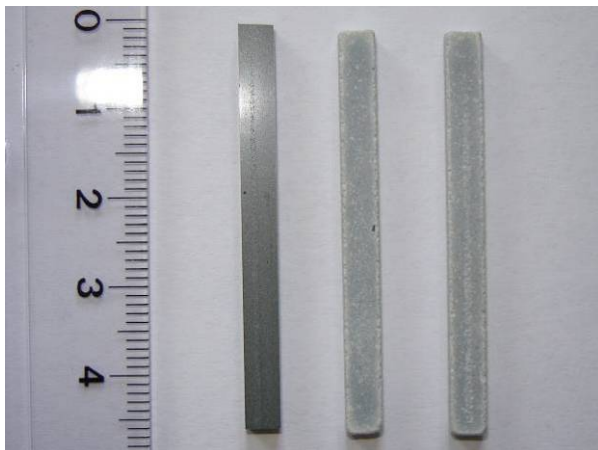


Abb. 28: NSiC Proben nach 320stündiger Behandlung zusammen mit Fe_2O_3 -armer Klärschlammasche und einer Atmosphäre aus Luft und 10% Cl_2 im Pendelrohrföfen bei 1000°C . Links im Bild ein unbehandeltes Originalprobestäbchen. Im Vergleich zur unbehandelten Probe werden nur verhältnismäßig geringe Korrosionsspuren festgestellt, die überwiegend an den durch Abrasion besonders beanspruchten Kanten und Enden zu erkennen sind. Die relativ gute Beständigkeit ist auf eine an der Oberfläche ausgebildete SiO_2 -Schutzschicht zurückzuführen, die den eigentlichen Werkstoff passiviert.

Herstellungsbedingt ist ihre Oberfläche durch eine glasige SiO_2 -Schutzschicht überzogen, die den Cl_2 -Angriff auf die Si-reiche Matrix einschränkt. Zudem ist die Neigung zur Ausbildung von SiO_2 an ungeschützten Oberflächen im Kontakt mit Sauerstoff aufgrund des Anteils an Si_3N_4 deutlich größer als bei anderen SiC-Materialien.

Infolge dieser passivierenden SiO_2 -Schutzschicht werden mit Fe_2O_3 -armen Aschen nur geringfügige Korrosionsschädigungen festgestellt. Untersuchungen mittels Röntgenrefraktometrie weisen jedoch bereits auf Veränderungen im Inneren der Probekörper hin (vgl. Kap. 4.3.4), was sich nachteilig auf die Festigkeit des Werkstoffes auswirkt. Offenbar kann durch die SiO_2 -Schutzschicht das Eindringen des Chlors nicht vollständig verhindert werden, so dass ein geringer Teil bis in die Matrix vordringt und dort mit dem Si wechselwirkt. Die deutlich geringere Chlorkonzentration bewirkt jedoch eine signifikante Verlängerung der Werkstoffstandzeit.



Abb. 29: NSiC-Proben nach 168-stündiger Behandlung zusammen mit Fe_2O_3 -reicher Klärschlammasche und einer Atmosphäre aus Luft und 10% Cl_2 im Pendelrohrföfen bei 1000°C . Die Probenstäbchen haben ca. 20% ihrer ursprünglichen Länge eingebüßt (vgl. Originalstäbchen in Abb. 28) und zeigen schwere bis schwerste Korrosionsschäden, die jedoch lokal begrenzt sind. Sie treten überall dort auf, wo die äußere SiO_2 -Schutzschicht durch den abrasiven Angriff beschädigt ist und das Cl_2 das Si-reiche Substrat angreifen kann. Die um ein Vielfaches stärkere

Schädigung geht auf lokale Wärmespitzen und eine stärkere abrasive Wirkung der Fe_2O_3 -reichen Klärschlammasche zurück. Alle anderen untersuchten SiC-Werkstoffe werden unter diesen Bedingungen vollständig aufgelöst.

Die Verwendung von Aschen mit höherem Fe_2O_3 -Gehalt führt aber auch hier bereits nach ca. 160 Stunden durch die bei der Reaktion nach Gleichung (8) frei werdende Wärme zu schweren Korrosionsschäden (Abb. 29).

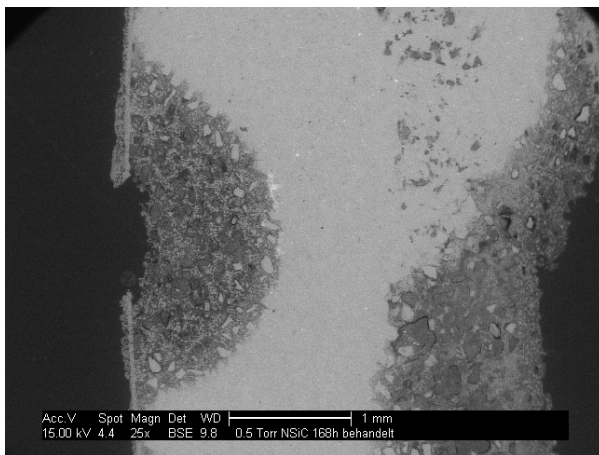


Abb. 30: Elektronenmikroskopische Ansicht des Längsschnittes einer NSiC-Probe, die 168 Stunden zusammen mit Fe_2O_3 -reicher Asche bei 1000°C einer Luftatmosphäre mit einem Anteil von 10% Chlor ausgesetzt war. Die SiC-Matrix (heller Bereich) ist praktisch unverändert, aber es sind deutliche Korrosionsspuren an den Rändern zu erkennen, die sich in die Matrix hinein ausbreiten und durch eine zunehmende Verarmung an Silizium gekennzeichnet sind. Auf der linken Seite des abgebildeten Probestäbchens ist an der Oberfläche als heller Streifen die SiO_2 -Schutz-

schicht zu erkennen. Wo sie beschädigt wurde, konnte Cl_2 praktisch ungehindert mit der Matrix wechselwirken, was zu einer annähernd halbkugelförmigen Ausbreitung der Schädigung führt.

Die stärksten Schädigungen treten an den Kanten und Ecken auf, wo die SiO_2 -Schutzschicht infolge der höheren Abrasion besonders beansprucht und durch lokal erhöhte Temperaturen, die zum Erweichen des SiO_2 führen, schneller beschädigt wird. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Auflösung des Werkstoffes von lokal begrenzten Beschädigungen der Schutzschicht ausgeht und seitlich und in die Tiefe des Probekörpers fortschreitet (Abb. 30).

4.2.3. Korund

4.2.3.1. Statische Auslagerungsversuche

Die Korrosionsbeständigkeit von Korund unter den gewählten Bedingungen konnte im statischen Versuch bestätigt werden: Nach 1000 Stunden konnte bei Auslagerung in 10% Cl_2 + synth. Luft bei 1000°C kein Angriff auf den Werkstoff festgestellt werden. (Abb. 31) Der geringe Gehalt an Cl in den Poren des Werkstoffs ist auf das chlorhaltige Einbettmittel zurückzuführen, mit dem die Probe zur besseren Präparierbarkeit imprägniert wurde.

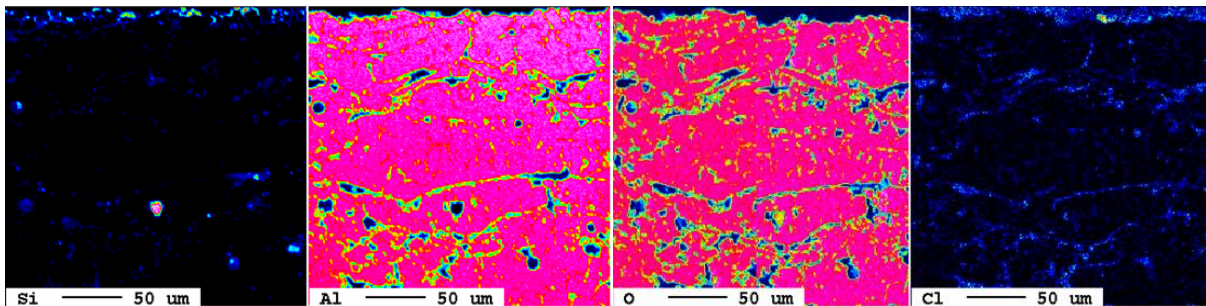


Abb. 31: Elementverteilungsbilder von Korund nach Auslagerung bei 1000°C in 10% Cl_2 + synth. Luft

4.2.3.2. Untersuchungen im Pendelrohrföfen

Korund erweist sich in allen Versuchen als der mit Abstand beständigste Werkstoff. Die eingesetzten Proben zeigen nach der Behandlung keine sichtbaren Korrosionsspuren (Abb. 32 und Abb. 33).

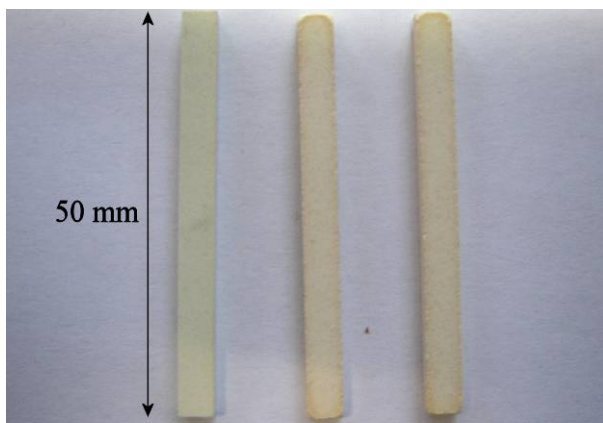


Abb. 32: Korundproben nach 320stündiger Behandlung zusammen mit Fe_2O_3 -armer Klärschlammasche und einer Atmosphäre aus Luft und 10% Cl_2 im Pendelrohrföfen bei 1000°C . Links im Bild ein unbehandeltes Originalprobestäbchen. Schädigungen durch Korrosion sind praktisch nicht zu erkennen, wohl aber leichte Abnutzungserscheinungen an den Kanten, die auf die mechanische Beanspruchung zurückzuführen sind.

Eine Änderung des Gefüges im Inneren der Probekörper konnte durch röntgenrefraktometrische Untersuchungen ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 4.3.4). Mittels röntgenspektroskopischer (EDX) Untersuchungen wurden nach der Behandlung im Inneren der Poren geringe Gehalte von Chlor detektiert, bei denen es sich jedoch nicht um Korrosionsprodukte des Korunds handelt. Vielmehr werden während der Behandlung von außen Chloride aus der Klärschlammasche in die Poren eingetragen.

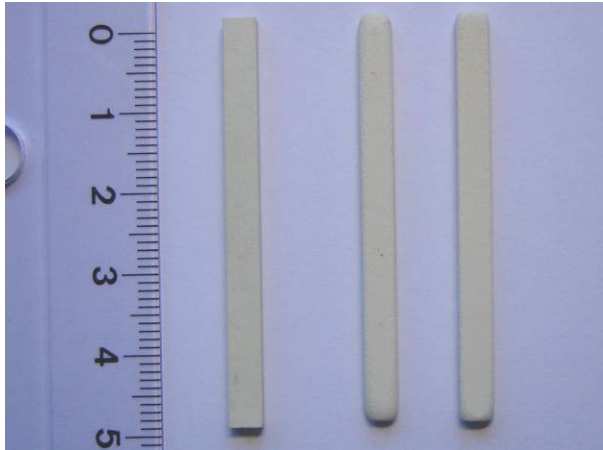
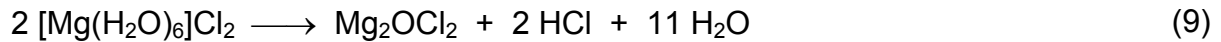


Abb. 33: Korundproben nach 320stündiger Behandlung zusammen mit Fe_2O_3 -reicher Klärschlammasche und einer Atmosphäre aus Luft und 10% Cl_2 im Pendelrohrföfen bei 1000°C . Links im Bild ein unbehandeltes Originalprobestäbchen. Auch hier werden keine Korrosionsschäden festgestellt. Die Abnutzungserscheinungen an den Kanten sind auf Grund der stärkeren abrasiven Wirkung der verwendeten Asche allerdings deutlich ausgeprägter als bei Verwendung einer Fe_2O_3 -ärmeren, weniger abrasiven Asche.

Während der Behandlung unterliegen alle behandelten Korundproben abhängig von der verwendeten Asche einem geringen mechanischen Verschleiß. Während bei Fe_2O_3 -armer Asche nur eine geringfügige Abnutzung an den Kanten der Probekörper zu verzeichnen ist (Abb. 32), werden bei Verwendung Fe_2O_3 -reicherer Asche bereits deutliche Abnutzungserscheinungen an den Rändern der Probekörper erkannt (Abb. 33). Im Unterschied zu den SiC-Keramiken wirken sich Temperaturspitzen durch die Reaktion nach Gleichung (8) nicht nachteilig auf die Beständigkeit des Werkstoffes aus. Eine geringfügige Abnahme der Festigkeit bei den behandelten Probekörpern begründet sich in der gegenüber den unbehandelten Originalen geänderten Geometrie, die als Folge des Verschleißes besonders an den Kanten der Probekörper von den Originalen abweicht.

Entsprechend der ausgezeichneten chemischen Beständigkeit von Korund sowohl gegenüber der Atmosphäre als auch gegenüber der Klärschlammasche und ihren Reaktionsprodukten wurde für einen kleintechnischen Drehrohrföfen ein Reaktorrohr aus diesem Material gefertigt und in das Metallrohr des Ofens eingesetzt, um die Eignung des Materials unter quasi-realen Bedingungen zu testen. Aus technischen Gründen konnte allerdings der Versuch nicht mit Chlorgas als Chlorierungsmittel durchgeführt werden. Stattdessen wurde Magnesiumchlorid-Hexahydrat ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$) eingesetzt, das thermisch nach (9) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Wasser zersetzt wird:



Demzufolge handelt es sich bei der Behandlung der Klärschlammmasche mit Magnesiumchloridhydrat um einen grundsätzlich anderen Prozess, so dass die Ergebnisse nur bedingt mit den in Chlorgasatmosphäre durchgeführten Untersuchungen vergleichbar sind.

Bereits nach kurzer Laufzeit zeigten sich erhebliche Beschädigungen bis hin zum vollständigen Bruch des Rohres (Abb. 34).



Abb. 34: Blick in den rohrförmigen Korundreaktor des kleintechnischen Drehrohrofens nach der Klärschlammmaschenbehandlung bei 1000°C. Das Rohr zeigt Querbrüche in den Übergangszonen von der heißen Rohrmitte zu den kühleren Rohröffnungen an den Enden sowie eine Reihe von Längsrissen. Die Beschädigungen sind jedoch keine Folge einer chemischen Korrosion, sondern gehen vielmehr auf die schlechte Temperaturwechselbeständigkeit und die damit verbundene Bruchanfälligkeit des Korunds zurück.

Untersuchungen geborgener Bruchstücke ergaben, dass die Beschädigungen ausschließlich auf die geringe Temperaturwechselbeständigkeit sowie die mangelnde Elastizität und die damit verbundene Bruchanfälligkeit des Rohres zurückzuführen sind und damit nicht durch einen chemischen Angriff sondern nur durch äußere mechanische Einwirkungen bedingt werden. Obwohl die Prozesse aufgrund der Unterschiede der Chlordonatoren (molekulares Chlor in den statischen und den Pendelrohröfenversuchen gegenüber dem hier eingesetzten Magnesiumchlorid bzw. Chlorwasserstoff) nicht bzw. nur bedingt vergleichbar sind, zeigen die Versuche jedoch, wie anfällig ein Korundreaktor gegenüber äußeren mechanischen Einwirkungen ist, die in einem technischen Prozess zwangsläufig gegeben sind.

4.3. Mechanische Untersuchungen

Die werkstoffmechanische Charakterisierung der keramischen Proben erfolgte im Ausgangszustand und – soweit möglich – nach der Behandlung im Pendelrohröfen. Für die im Pendelrohröfen chemisch beaufschlagten und zusätzlich abrasiv belasteten Proben wurden Gefügeveränderungen in Abhängigkeit von der chemischen Belastungstemperatur und -zeit erwartet, die als bruchbestimmende Fehlstellen innerhalb des Materials wirken können. Durch den Vergleich mit den unbehandelten Werkstoffen sollten Aussagen zu den Auswirkungen der Degradation auf die mecha-

nischen Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien abgeleitet werden. Zur mechanischen Charakterisierung wurden die *Biegefestigkeitsprüfung* und die *Resonanzmethode* zur Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls eingesetzt.

4.3.1. Biegeversuche

Die Ergebnisse der Bestimmung der Biegefestigkeit der keramischen Werkstoffe (im Ausgangszustand bei Raumtemperatur) sind in Tabelle 2 dargestellt.

Hersteller	Werkstoff	Biegefestigkeit	Stabw.
		MPa	MPa
Schunk	SiSiC	273	36
	NSiC	151	6
	CSiC-filzb.	129	22
	CSiC-holzmehlb.	119	32
Plasmaceramics	Korundkeramik	36	3

Tabelle 2: Biegefestigkeit der unbehandelten keramischen Materialien.

Die Bestimmung der Biegefestigkeit der Keramiken nach einer definierten Belastungszeit war aufgrund der stark geschädigten Proben nicht möglich. Die Probengeometrie entsprach schon nach der kürzesten Versuchszeit (bis auf Korund) nicht mehr der Rechteckgeometrie der Biegestäbchen, die aber für die Ermittlung der Festigkeit zwingend vorausgesetzt wird. Des Weiteren konnten nicht genug Proben für eine statistisch abgesicherte Biegefestigkeitsuntersuchung im Drehrohrföfen belastet werden.

4.3.2. E-Modul

Das zur Ermittlung des dynamischen Elastizitätsmoduls eingesetzte *Resonanzverfahren* ist ein zerstörungsfreies Messverfahren. Der Elastizitätsmodul wird durch den inneren mikrostrukturellen Aufbau des Materials geprägt. Durch das Resonanzexperiment können demzufolge die Auswirkungen der chemischen Einflüsse auf das Material durch die Erfassung der Materialsteifigkeit quantifiziert werden.

Der E-Modul der keramischen Werkstoffe (im Ausgangszustand bei Raumtemperatur) ist in Tabelle 3 dargestellt.

Hersteller	Werkstoff	E-Modul
		GPa
Schunk	SiSiC	399
	NSiC	258
	CSiC-filzb.	250
	CSiC-holzmehlb.	277
Plasmaceramics	Korundkeramik	60

Tabelle 3: E-Modul der keramischen Werkstoffe, ermittelt durch den Zugversuch.

Der E-Modul der metallischen Werkstoffe im Ausgangszustand bei Raumtemperatur zeigt eine radiale Abhängigkeit von der Probenentnahmeposition im jeweiligen Rohrsegment und ist in Tabelle 4 und Tabelle 5 dargestellt. Die Probenlage ist in Abb. 7 aufgezeigt.

48M29		49M30	
E-Modul aus dem Zugversuch im MPa			
145	173	152	179
158	170	163	170
innen	außen	innen	außen

Tabelle 4: E-Modul der metallischen Werkstoffe, ermittelt aus dem Zugversuch.

Die Bestimmung des E-Moduls der belasteten keramischen Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial wurde durch die Geometrieabweichung sehr erschwert. Die Messungenauigkeit stieg durch die Abweichung von der Rechteckgeometrie an. Die Daten sind in Abb. 35 dargestellt.

48M29		49M30	
E-Modul aus der Resonanzmethode im MPa			
163	168	173	181
161	183	172	190
innen	außen	innen	außen

Tabelle 5: E-Modul der metallischen Werkstoffe, ermittelt mit der Resonanzmethode.

Korund und CSiC waren hinreichend genau prüfbar. Der E-Modul von Korund hat sich nach den Auslagerungsversuchen im Vergleich zum Ausgangsmaterial nicht oder nur wenig geändert, wohingegen der Modul von CSiC nach der Belastung stark

absank. Die Messungen der anderen Keramiken mussten aufgrund der zu starken Änderungen der Probengeometrien entfallen.

Aufgrund der vollständigen Zerstörung der metallischen Probekörper während der Behandlung im Pendelrohrföfen war deren Messung nicht möglich.

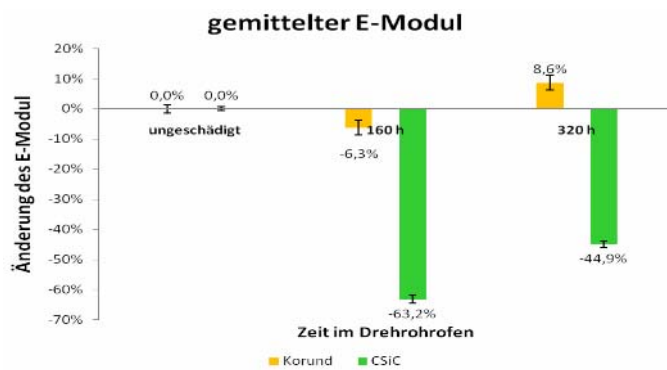


Abb. 35: E-Modul von Korund und CSiC nach 160 h und 320 h im Drehrohrföfen, ermittelt mit der Resonanzmethode.

4.3.3. Zugversuche

Die Zugversuche wurden an metallischen Proben durchgeführt, deren jeweilige Lage im Grundwerkstoff in Abb. 7 schematisch gekennzeichnet ist. Die charakteristischen Kennwerte $R_{p0.2}$ und R_m sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Festigkeitskennwerte zeigten wie der E-Modul ebenfalls eine radiale Abhängigkeit von der Probenentnahmestelle. Der Festigkeitsunterschied zwischen 48M29 und 49M30 war signifikant.

Auch hier war der Vergleich mit behandelten Proben, die im Pendelrohrföfen chemisch und abrasiv belastet worden waren, aufgrund deren vollständigen Zerstörung nicht möglich.

Werkstoff	Position	$R_{p0.2}$	R_m
48M29	außen	588	754
48M49	innen	561	738
49M30	außen	696	824
49M30	innen	653	804

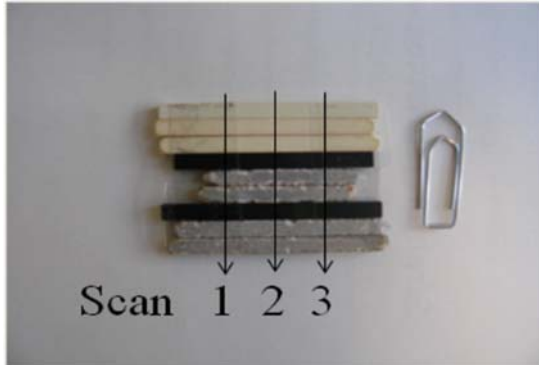
Tabelle 6: Festigkeitskennwerte der metallischen Werkstoffe aus dem Zugversuch.

4.3.4. Röntgen-Topographie Untersuchungen

Die Röntgen-Refraktionsuntersuchungen erfordern in der Regel sehr dünne Probengeometrien. Da das geschädigte Material durch eine Bearbeitung (z.B. Trennen) einen Teil der geschädigten Oberfläche verloren hätte, wurde auf die mechanische

Bearbeitung der Proben verzichtet. Somit sind die jeweiligen Messergebnisse nur relativ zum ungeschädigten Material nutzbar.

Proben aus SiSiC, CSiC und Al_2O_3 wurden nach der in Abb. 36 aufgeführten Reihenfolge gemessen:



Al_2O_3 unbelastet
 Al_2O_3 160h im Pendelrohrfen
 Al_2O_3 320h im Pendelrohrfen

SiSiC unbelastet
 SiSiC 160h im Pendelrohrfen
 SiSiC 320h im Pendelrohrfen

CSiC unbelastet
 CSiC 160h im Pendelrohrfen
 CSiC 320h im Pendelrohrfen.

Abb. 36: Reihenfolge (von oben nach unten) der mit der Röntgen-Refraktions-Topographie vermessenen Proben vor und nach der Behandlung im Pendelrohrfen. Für einen Scan wird nacheinander jede Probe einzeln durchstrahlt.

Da die Messung bei 15 s Messzeit pro Messpunkt mit einer Auflösung von $100 \mu\text{m}$ ca. 7 h dauerte, wurden nur 3 Linearschriebe gemessen. Die nachfolgenden Abbildungen sind über diese 3 Messungen gemittelt. Die Standardabweichung ergibt sich aus den 3 Messungen und der Abweichung für jede einzelne Messung. Die Ergebnisse der 3 verschiedenen Materialien sind in Abb. 37 dargestellt.

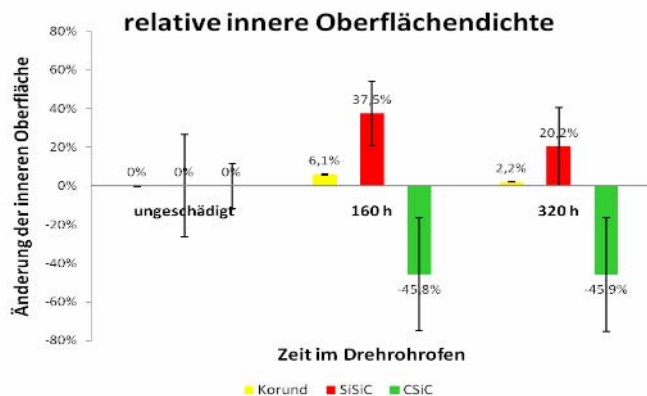


Abb. 37: Ergebnisse der Röntgen-Refraktions-Topographie für Korund, SiSiC und CSiC im Vergleich unbelastet und belastet.

Die Materialien SiSiC, CSiC, NSiC (filzbasierend) und NSiC (holzmehlbasierend) wurden wie in Abb. 38 gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 39 dargestellt.

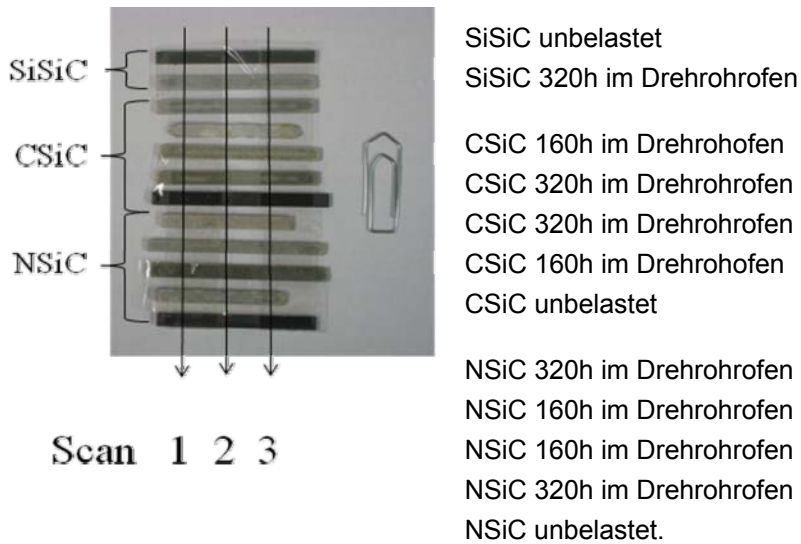


Abb. 38: Reihenfolge der mit der Röntgen-Refraktions-Topographie vermessenen Proben (von oben nach unten) vor und nach der Behandlung im Pendelrohrofen.

Für einen Scan wird nacheinander jede Probe einzeln durchstrahlt.

Durch die schon erwähnten und in Abb. 36 und Abb. 38 sichtbaren Geometrieabweichungen sank die Messgenauigkeit. Die innere Oberflächendichte änderte sich bei allen untersuchten Keramiken erheblich, außer bei Korund. Dies lässt auf ein stabiles Gefüge der Korundkeramik über den Belastungszeitraum schließen.

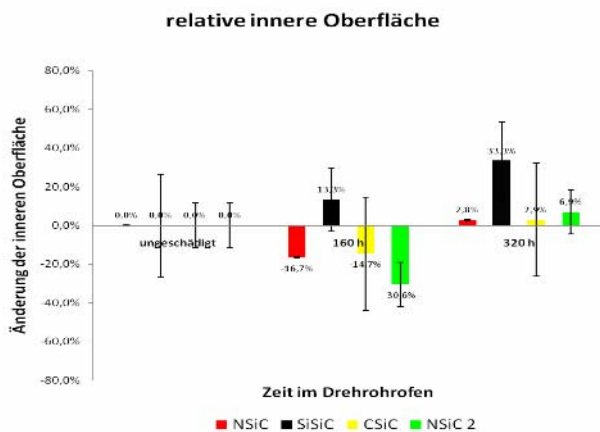


Abb. 39: Ergebnisse der Röntgen-Refraktions-Topographie für NSiC und CSiC im Vergleich unbelastet und belastet.

5. Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass von allen untersuchten Werkstoffen nur Korund eine ausreichende chemische Beständigkeit für die thermische Behandlung von Klärschlammaschen in stark chlorhaltiger Atmosphäre aufweist. Alitierte bzw. mit Al-Si-Codiffusionsschichten versehene Nickelbasislegierungen sind unter den vorherrschenden Bedingungen nicht in der Lage, dichte, fest anhaftende Al_2O_3 -Schutzschichten auszubilden. Die entstehenden voluminösen Schichten sind porös und können von den korrosiven Gasspezies unterwandert werden. Chlor gelangt durch Diffusionsprozesse an den Grundwerkstoff, wo nur noch ein sehr geringer Sauerstoffpartialdruck herrscht, der für die Oxidation von Aluminium zu Al_2O_3 nicht ausreichend ist. Bereits nach kurzer Behandlungszeit ist der Werkstoff so schwer beschädigt, dass das Cl_2 praktisch ungehindert mit der metallischen Matrix wechselwirken kann und diese im statischen Versuch stark angegriffen und im dynamischen Versuch im Pendelrohrföfen vollständig aufgelöst wird.

Auch die Beständigkeit der keramischen SiC-Werkstoffe ist nicht ausreichend, vor allem im Hinblick auf den Einsatz von Fe_2O_3 -reichen Klärschlammaschen, die eine höhere abrasive Wirkung haben und bei deren Reaktion mit Chlor es zu einer starken Wärmefreisetzung kommt. SiSiC und C/SiC-Werkstoffe werden aufgrund ihrer geringen Neigung zur Ausbildung einer SiO_2 -Schutzschicht unmittelbar angegriffen. Bei NSiC-Werkstoffen wird infolge der mechanischen Beanspruchung sowie örtlich begrenzter Temperaturspitzen die an den Oberflächen gebildete SiO_2 -Schutzschicht lokal so stark abgerieben, dass der Werkstoff durch einen chemischen Angriff geschädigt bzw. vollständig zerstört wird.

Korund hingegen wurde unter den extremen Bedingungen praktisch nicht angegriffen und erwies sich sowohl chemisch als auch gegenüber abrasiver Belastung als außerordentlich beständig. Die eingesetzten Proben zeigen nach der Behandlung keine sichtbaren Korrosionsspuren und eine Änderung des Gefüges im Inneren der Probekörper konnte durch röntgenrefraktometrische Untersuchungen ausgeschlossen werden.

6. Ausblick

Obwohl Korund eine hervorragende chemische Beständigkeit bei der thermischen Behandlung von Klärschlammasche in einer chlorhaltigen Atmosphäre aufweist, wird er als Werkstoff für einen technischen Einsatz als ungeeignet eingeschätzt. Ausschlaggebend dafür sind in erster Linie die

- geringe Temperaturwechselbeständigkeit,
- die hohe Bruchgefahr,
- die Porosität des Materials und
- die Beschränkungen in der Fertigung großer Bauteile.

Die Ergebnisse des Projektes haben damit gezeigt, dass Bedarf für einen Werkstoff besteht, der die ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften metallischer Materialien mit der hervorragenden chemischen Beständigkeit des Korunds kombiniert. Da sich alitierte Nickel-Basislegierungen aufgrund der Probleme bei der Ausbildung einer dichten, fest anhaftenden Al_2O_3 -Schicht nicht bewährt haben und darüber hinaus eine Alitierung großdimensionierter Bauteile gegenwärtig nicht realisierbar ist, können möglicherweise nur neuartige Schutzschichtsysteme die hohen Anforderungen erfüllen, die die thermische Behandlung von Klärschlammaschen in stark chlorhaltiger Atmosphäre an den Werkstoff stellt.

Ein derartiges Konzept stellt das unter der AiF Nummer ZN04216-09 beantragte und von den Gutachtern befürwortete Anschlussprojekt dar, das die Ergebnisse dieses Projekts (224 ZN) mit denen des AiF-Vorhabens Nr. 14579 N „Entwicklung von Werkstoffbeständigkeitsdiagrammen und Beschichtungen für chlorhaltige Umgebungen des Apparate- und Anlagenbaus“ verbindet. Dabei soll die im Vorhaben Nr. 14579 N entwickelte Ni-Al-Mo Schutzschicht für „reduzierend chlorierende Bedingungen“ mittels HVOF-Verfahren unter einer darüber aufgetragenen Al_2O_3 -Spritzschicht einerseits Angriffe durch Chlor bei geringem Sauerstoffpartialdruck abwehren und andererseits durch ihren günstig gelegenen thermischen Ausdehnungskoeffizient als Haftvermittlerschicht zwischen Grundwerkstoff und Korundschicht fungieren. Diese Kombination der positiven Eigenschaften von Korund – seine chemische Beständigkeit – mit den mechanischen Eigenschaften dieses neuen metallischen Werkstoffes stellt einen innovativen Schritt in Richtung der Entwicklung eines geeigneten Schutzschichtsystems für oxidierend-chlorierende Hochtemperaturprozesse dar.

7. Förderhinweis

Das Vorhaben wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) unter dem Projektkennzeichen 224 ZN gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt wird.

8. Ergebnistransfer

8.1. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Seit der Einschränkung der landwirtschaftlichen Verwertung von kommunalen Klärschlämmen aufgrund hoher Schadstoffgehalte nimmt der Anteil der Klärschlammverbrennung europaweit stetig zu. Die dabei erzeugten Klärschlammaschen weisen hohe Schwermetallgehalte auf und werden überwiegend unter Tage deponiert. Durch die Deponierung geht der Wertstoff P_2O_5 , der als Pflanzennährstoff unersetzlich ist und zu etwa 10-20 Gew.-% in Klärschlammaschen vorliegt, der landwirtschaftlichen Kreislaufwirtschaft verloren. Vor dem Hintergrund der zu erwartenden Verknappung der Phosphorreserven und der damit verbundenen Preissteigerungen auf dem Weltmarkt ist jedoch eine stofflich sinnvolle Verwertung der Klärschlammaschen dringend geboten und wird dadurch zukünftig auch wirtschaftlich interessant werden.

Eine erfolgversprechende Lösung stellt der Verfahrensansatz der BAM zur thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammaschen zu phosphorhaltigen Düngemitteln dar. Die wirtschaftliche großtechnische Durchführung dieses Prozesses, die auch die unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten unakzeptable Deponierung von Klärschlammaschen unterbinden würde, ist allerdings nur dann möglich, wenn die erforderlichen werkstofftechnischen Voraussetzungen dafür geschaffen werden können. Die Ergebnisse des Projektes zeigen, dass die für den möglichen Einsatz diskutierten alitierten Nickelbasislegierungen bzw. SiC basierte Keramiken keine ausreichende Beständigkeit unter den im Prozess herrschenden Bedingungen besitzen und somit ungeeignet sind. Einzig Korund bietet eine prinzipiell ausgezeichnete chemische und mechanische Beständigkeit gegenüber den korrosiven Prozessbedingungen. Er ist aber auf Grund seiner geringen thermischen Wechselbeständigkeit und seiner Anfälligkeit gegenüber Bruch für einen Einsatz unter industriellen Bedingungen weniger geeignet. Damit müssen die werkstofftechnischen Voraussetzungen für die industrielle Anwendung des Prozesses nach wie vor als ungelöst angesehen werden.

Die Betreiber deutscher Klärschlammverbrennungsanlagen signalisieren großes Interesse an der Umsetzung eines Klärschlamm-Recyclingverfahrens. Durch persönliche Gespräche und mit Hilfe von Newslettern und anderen Medien wurden alle

deutschen Betreiber von Klärschlammverbrennungsanlagen ausführlich über das thermochemische Verfahren zur Düngemittelherstellung aus Klärschlammaschen informiert. Ein Recyclingunternehmen aus Österreich zeigt deutliche Bereitschaft zur großtechnischen Umsetzung des Verfahrens u.a. an deutschen Standorten. Aufgrund der unzureichenden Materialqualitäten für den thermischen Reaktor kann die großtechnische Umsetzung des thermochemischen Verfahrens mit indirekter Beheizung kurzfristig noch nicht aufgenommen werden.

Die erzielten Ergebnisse stellen eine wertvolle Grundlage für die weitere Optimierung der Werkstoffe dar. Durch die im Projekt erfolgte Auswertung der Korrosionsmechanismen sind die Hersteller in der Lage, gezielt die Angriffspunkte der Korrosion zu reduzieren. Mit den daraus resultierenden neuen Werkstoffqualitäten werden deutsche Firmen auch auf neuen Technologiefeldern profitieren können. Es ist daher ein wirtschaftlicher Erfolg für die an der Herstellung und dem Vertrieb der untersuchten Werkstoffe beteiligten Unternehmen zu erwarten. Die besonderen Verbreitungseffekte (Website, Newsletter, Konferenzen, Seminare) innerhalb eines Forschungsprojektes mit zwei renommierten Forschungseinrichtungen und innovativen Unternehmen tragen erheblich zu einer Ausweitung der Zielmärkte bei.

8.2. Wissenschaftlich-technische Erfolgsaussichten nach Projektende

In wissenschaftlicher und technischer Hinsicht wurden grundlegende Erkenntnisse für die korrosive und mechanische Beständigkeit von keramischen und metallischen Werkstoffen in einem neuen, bisher nicht erforschten Einsatzbereich der Hochtemperatur-Anlagentechnik erhalten. Dieser Einsatzbereich, der durch den Prozess zur thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammaschen zu phosphorhaltigen Düngemitteln neu definiert wurde, ist hinsichtlich der materialtechnischen Anforderungen äußerst anspruchsvoll und kann durch die Lösung der Materialfrage überhaupt erst erschlossen werden. Die Ergebnisse bilden eine solide Basis für eine endgültige Werkstoffentwicklung bzw. -optimierung und tragen damit maßgeblich zur Überführung des Prozesses in die praktische Anwendung und seine Weiterentwicklung bzw. zur Effizienzsteigerung anderer Prozesse wie z.B. der Entfernung von Alkalimetallen aus Kieselglas oder Zirkonoxid bei.

Darüber hinaus stellen die Ergebnisse grundsätzlich eine wichtige Erweiterung der Kenntnisse auf dem Gebiet der Korrosionseigenschaften metallischer Werkstoffe und zusätzlich der korrosionsbeeinflussten mechanischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe dar. Sie werden entscheidend zur Optimierung und Weiterentwicklung der untersuchten Materialien bzw. zur Entwicklung neuer Materialien und damit zum Erhalt und zur Weiterentwicklung des Hochtechnologiestandorts Deutschland beitragen.

8.3. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die im Projekt erzielten Ergebnisse bilden die maßgebliche Basis für die Entwicklung einer neuartigen Werkstofflösung, die die unter Prozessbedingungen hervorragende chemische Beständigkeit des Korunds mit den ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe kombiniert. Damit wird die Fragestellung nach einem geeigneten Werkstoff für die großtechnische thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen zu phosphorhaltigen Düngemitteln fortgeführt. Ein entsprechender Antrag wurde bei der AiF unter der Antragsnummer ZN04216/09 eingereicht.

Parallel zu den vorgestellten Untersuchungen wird gegenwärtig ein ähnliches Verfahren, das ebenfalls den Ansatz der Entfrachtung der Schwermetalle als Chloride verfolgt, auf seine prinzipielle Eignung für die großtechnische Anwendung untersucht. Hier werden in einem direkt befeuerten Reaktor Erdalkalichloride (z.B. $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$) als Chlordonatoren eingesetzt. Die Effektivität der Schwermetallentfrachtung sowie die Energieeffizienz sind bei dieser Variante aufgrund der, wegen der noch nicht gelösten Materialfrage, notwendigen direkten Befehung jedoch deutlich geringer als bei dem ursprünglich entwickelten Prozess mit indirekter Beheizung zu erwarten wäre. Zur Steigerung der Effizienz dieses Verfahrens wäre die Übertragung der im Rahmen des Projektes erhaltenen Erkenntnisse bzw. gegebenenfalls deren Erweiterung denkbar.

Aus den Erkenntnissen, die im Rahmen des Projektes gewonnen wurden, haben sich eine Reihe weiterer wissenschaftlicher Fragestellungen ergeben, die vor allem die Optimierung und Weiterentwicklung der untersuchten Materialien betreffen.

8.4. Angaben zur Finanzierbarkeit der industriellen Umsetzung

Es wird erwartet, dass der Prozess wirtschaftlich so attraktiv sein wird, dass sich interessierte Unternehmen auch über den Kreis der Projektpartner hinaus engagieren werden. Aufgrund der sicherheitstechnischen Einschränkungen, denen Korund als unter den Prozessbedingungen einzig ausreichend beständiger Werkstoff unterliegt, ist mit einer unmittelbaren Umsetzung in der thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammaschen zu phosphorhaltigen Düngemitteln jedoch noch nicht zu rechnen.

Derzeit werden weitere Untersuchung und Optimierungsaufgaben zum thermochemischen Verfahren der Klärschlammaschebehandlung im Rahmen eines Folgeprojekts zum abgeschlossenen EU-Projekt SUSAN (11/2005-12/2008) im Eurostars-Programm der EU gefördert (SUSYPHOS-Projekt). Die gewonnenen Erkenntnisse im Bereich der Materialentwicklung könnten im Zuge der praktischen Untersuchungen zum thermochemischen Prozess im Rahmen des SUSYPHOS-Projekts aufgenommen und getestet werden. In diesem Eurostars-Projekt kommen u.a. der kleintechnische Drehrohrofen der BAM sowie die Pilotanlage der Firma ASH DEC Umwelt AG zum Einsatz.

Erfolgversprechende Materialentwicklungen können demnach nach Abschluss des Projekts in technischen Systemen weitergehend untersucht werden.

8.5. Transfer der Forschungsergebnisse

Im Haushaltsjahr 2006 wurde das Projekt im Rahmen des 14. Jahreskolloquiums des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., in Frankfurt/Main mit einem Poster präsentiert.

Die erste Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses fand am 16.10.2006 in Frankfurt statt. Hier wurde das Projekt den Projektpartnern näher vorgestellt und gemeinsam die nächsten Schritte festgelegt.

2007 wurden die erzielten Ergebnisse beim 15. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V. in Frankfurt mit einem Poster präsentiert. Ein weiteres Poster wurde auf der EUROCORR 2007 (9.-13.9.2007, Freiburg im Breisgau) vorgestellt und mit einem Posterpreis prämiert. Zusätzlich war das Projekt im Jahr 2007 auf dem 10. Werkstofftechnischen Kolloquium Chemnitz (27.-28.9.2007, Chemnitz) mit einem Vortrag vertreten und erhielt einen weiteren Preis für den Beitrag zum Tagungsband.

Am 24.10.2007 fand in Berlin die zweite Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses statt. Dabei wurden erste Ergebnisse präsentiert und über weitere Schritte diskutiert.

Im Jahr 2008 wurde ein Artikel zum Projekt in der Zeitschrift „Materialwissenschaft und Werkstofftechnik“ (B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, Materialwiss. Werkstofftech., 39/1 (2008) S. 29-32) publiziert. Des Weiteren wurde es bei der NACE Corrosion 2008 (16.-20.3.2008, New Orleans, USA) mit einem Vortrag im Rahmen des 16. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V. mit einem Poster präsentiert.

Die dritte und vierte Sitzung des projektbegleitenden Arbeitskreises fanden am 3. 2. 2008 in Frankfurt und am 27. 10. 2008 in Berlin statt.

Im Jahr 2009 wurde das Projekt durch einen Vortrag auf der ICMCTF 2009 (27.4.-1.5.2009, San Diego, USA), sowie durch ein Poster im Rahmen derACHEMA 2009 präsentiert.

Am 31.03.2009 wurde in Frankfurt/Main die fünfte und letzte Sitzung des projektbegleitenden Arbeitskreises durchgeführt.

8.6. Liste der im Zusammenhang mit dem Projekt erstellten Publikationen

8.6.1. Veröffentlichungen

- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, "Entwicklung von Diffusionsschichten auf Nickelbasiswerkstoffen für den Einsatz in chlorhaltigen Hochtemperaturprozessen", Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 39 (1), 2008

8.6.2. Vorträge mit Beitrag zum Tagungsband

- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, "Entwicklung von Diffusionsschichten auf Nickelbasiswerkstoffen für den Einsatz in chlorhaltigen Hochtemperaturprozessen", 10. WTK Chemnitz, Chemnitz (Deutschland), 27. – 28. Sept. 2007
- B. Rammer, T. Weber, R. Bender, M. Schütze, "Material Solutions For The Thermal Treatment In High Chlorine Environments", NACE Corrosion 2008, New Orleans (USA), 16. – 20. März, 2008
- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, „Diffusion coatings for oxidizing high-chlorine environments at elevated temperatures”, ICMCTF 2009, San Diego (USA), 27. April – 1. Mai 2009

8.6.3. Poster

- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, B. Adamczyk, F-G. Simon, G. Kley, „Materialoptimierung für einen neuartigen Prozess zur thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Düngemitteln”, 14. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., Frankfurt am Main (Germany), 30. November 2006
- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, "Development of diffusion coatings on nickel base alloys for the use in chlorine-containing high temperature processes", Proc. Eurocorr 2007, Freiburg im Breisgau (Germany), 9. – 13. September 2007
- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, "Development of diffusion coatings on nickel base alloys for the use in chlorine-containing high temperature processes", 15. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., Frankfurt am Main (Germany), 29. November 2007

- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, "Material solutions for a new process of nutrient recovery by thermochemical treatment of sewage sludge", 16. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., Frankfurt am Main (Germany), 27. November 2008
- B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, "Material solutions for a new process of nutrient recovery by thermochemical treatment of sewage sludge", 29. ACHEMA 2009, Frankfurt am Main (Germany), 11. – 15. Mai 2009
- B. Rammer, M. Schütze, "Material solutions for a new process of nutrient recovery by thermochemical treatment of sewage sludge", European Federation of Corrosion Workshop, Frankfurt am Main (Germany), 30. September – 2. Oktober 2009

8.7. Bezug zum Verwendungsnachweis

Das Personal wurde planmäßig eingesetzt und sämtliche durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Im Haushaltsjahr 2007 wurde für dieses Projekt ein Drei-Zonen-Modulrohröfen angeschafft. Das Projekt wurde bis 31. März 2009 kostenneutral verlängert und die Arbeiten wurden bis zu diesem Termin abgeschlossen.

8.8. Gewerbliche Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

9. Literatur

- [1] Umweltbundesamt, 2001, Jahresbericht 2001: p. S.170
- [2] Adam, Chr., Kley, G., Brenneis, R., 2004, „Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus Klärschlammasche-Chlorgasbehandlung“ Anmeldung Deutsches Patentamt 102 2004 059 935.1, AT: 09.12.2004
- [3] Kley, G., Adam, C., Brenneis, R., and Peplinski, B., 2005, "Reduzierung des Schwermetallanteils in Klärschlammaschen als Voraussetzung für deren Einsatz als Düngemittelrohstoff", VDI-Seminar 43-36-26 Klärschlamm/Tiermehl/Altholz/Biogene Abfälle: Hannover.
- [4] Kley, G., Köcher, P., and Brenneis, R., 2003, "Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung", Tagungsband Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abfällen, 7/1-7/16.
- [5] Kley, G., Köcher, P., Brenneis, R., and Peplinski, B., 2004, "Möglichkeiten der Nutzbarmachung von Phosphat aus Klärschlammasche durch thermochemische Behandlung", VDI-Seminar 43-36-25 Klärschlamm / Tiermehl / Altholz / Biogene Abfälle, München.
- [6] Schwalm, C., Schütze, M., 2000, "The corrosion behavior of several heat resistant materials in air + 2 vol-% Cl₂ at 300 to 800°C, Part I: Fe-base and Fe-containing alloys", Materials and Corrosion 51, 34-49
- [7] Bender, R., Schütze, M., 2003, „The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres, Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities“, Materials and Corrosion 54, 567-586
- [8] Latreche, H., Doublet, S., Schütze, M., 2009, „Development of Corrosion Assessment Diagrams for High Temperature Chlorine Corrosion, Part I & II“, Oxidation of Metals, im Druck
- [9] V. Rohr, 2005, Dissertation (Thesis no. 2266), Institut National Polytechnique de Toulouse, France
- [10] J. R. Nicholls, 2000, "Designing Oxidation-Resistant Coatings", JOM, 28-35
- [11] HSC Chemistry 5.11, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine