

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 18118 N

## Thema

Entwicklung korrosions- und gleichzeitig abrasionsfester Hochtemperaturschutzschichten für hochchlorhaltige thermochemische Prozesse

## Berichtszeitraum

01.04.2014 - 31.03.2017

## Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.


## Forschungsstelle(n)

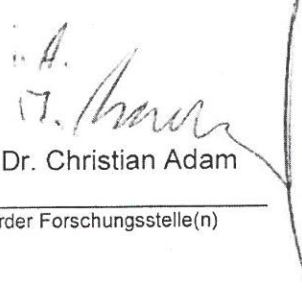
DECHEMA-Forschungsinstitut

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Frankfurt am Main/Berlin, 19.07.2017

Ort, Datum

  
PD Dr.-Ing. Mathias Galetz

  
Dr. Christian Adam

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 18118 N

**Entwicklung korrosions- und gleichzeitig abrasionsfester Hochtemperaturschutzschichten für hochchlorhaltige thermochemische Prozesse**

---

## Zusammenfassung

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 18118 N war die Entwicklung von kostengünstigen Legierungen auf Fe- bzw. Ni-Basis, die primär als Schutzschicht für Überhitzerrohre in Biomasseverbrennungsanlagen verwendet werden sollen. Bei dieser Anwendung werden die oben genannten Bauteile sowohl korrosiven als auch erosiven Angriffen ausgesetzt, durch die in der Biomasse enthaltene chlorreiche Spezies und Flugasche (z.B. Sand) verursacht werden. Bei den neu entwickelten Werkstoffen wurde erstmalig primär Silizium und verschiedene Refraktärmetalle wie Mo, Nb und W als Korrosionsinhibitoren zu Me-Basislegierungen (Me=Fe, Ni) gegeben. Durch die Kombination von Refraktärmetallen mit Silicium wurde zusätzlich zur korrosionsinhibierenden Wirkung eine Abrasionsbeständigkeit angestrebt. Eine Verschlechterung der Korrosionseigenschaften in Verbindung mit Siliziden wurde bisher nicht beobachtet. Bei der Abstimmung der Legierungselemente wurde auch die Verarbeitbarkeit bzw. die industrielle Einsetzbarkeit der entwickelten Legierungssysteme berücksichtigt.

Für die Evaluierung der Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Materialien wurde IN 625 (auch Alloy 625 genannt) als Referenzmaterial mitgetestet. Dies ist ein Ni-Basis Werkstoff und bietet durch die Bildung einer Chromoxidschutzschicht eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit in hochchlorhaltigen Atmosphären. Allerdings wurde seine Beständigkeit unter abrasiven Bedingungen, so wie in der Praxis bei der Biomasseverbrennung anzutreffen sind, eher gering eingestuft. Darüber hinaus ist die Verwendung dieses Werkstoffes mit hohen Kosten verbunden. Im Hinblick auf die geplante Erhöhung der Anlagenbetriebstemperatur, die eng verbunden mit einer Effizienzsteigerung der anvisierten Prozesse ist, kann die Schutzfunktion einer Chromoxidschicht durch die Bildung von umweltschädlichen Chromaten in wasserdampfreichen Atmosphären vermindert werden. Eine kostengünstige Legierung, die als Beschichtung die Überhitzerrohre sowohl gegen Cl-Korrosion als auch gegen Abrasion schützt, ist demnach für die Industrie von großem Interesse.

Für die Herstellung der Proben auf Fe- bzw. Ni-Basis wurde ein Lichtbogenschmelzofen bzw. eine Zentrifugalgießanlage verwendet. Bei den getesteten Zusammensetzungen wurden die Anteile an Nb, W und B konstant gehalten, während die Anteile an Cr, Si, Mo, Fe und Ni variiert wurden. Die Optimierung der Materialzusammensetzung wurde durch die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Materialien sowohl in Korrosionstests in HCl- und H<sub>2</sub>O-reicher gasförmiger Atmosphäre (beim DFI) als auch in kombinierten Korrosion-Abrasion-Tests in einem Pendeldrehrohrofen unter Verwendung einer abrasiven Cl-reichen Kesselasche in einer Biomasseverbrennungsanlage der Firma Danpower (bei der BAM). Bei den BAM-Tests wurde auf eine zusätzliche aggressive DFI-ähnliche Atmosphäre vorerst verzichtet. Die Auslagerungstests wurden hauptsächlich bei einer Temperatur von 550°C durchgeführt. Diese Temperatur spiegelt einen Praxiszielwert in der Bestrebung der Prozesseffizienzsteigerung wieder. Die Auslagerungsdauer wurde zwischen 115 und über 1000 (maximale Dauer für Modelllegierungen 1152 h und für Referenzlegierung 1344 h) h variiert.

Anhand dieser Tests wurde festgestellt, dass Ni und Si sich positiv auf die Beständigkeit gegenüber Korrosion und Abrasion auswirken. Mo konnte kein eindeutiger Einfluss zugeordnet werden. Zum Teil wurde auch die Korrosionsbeständigkeit dieser Schichten in HCl- und H<sub>2</sub>O-reicher Atmosphäre beim DFI untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass Cr-freie Legierungen auf Fe-Basis mit 9Si zusätzlich zu 2Nb-2W-2Mo-2B (Zusammensetzungsangaben in Gew.-%) sowohl mit als auch ohne 30Ni einen vielversprechenden

Widerstand unter abrasiver Beanspruchung zeigen. Während die Erhöhung des Si-Anteils sich in Bezug auf die Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit als vorteilhaft erwies, konnte eine Steigerung des Mo-Gehalts bis auf 8Mo keine Verbesserung der Leistungsfähigkeit bewirken. Ebenso haben sich Refraktärmetallboride und Eisen-Silizide (als harte Phasen anstelle von Karbiden) als deutlich vorteilhaft für die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Legierungen erwiesen.

Ausgewählte Si-reiche Fe- und FeNi-Legierungen konnten zusammen mit der Referenz IN625 in einem Feldversuch unter Biogasreaktor-Bedingungen eingesetzt werden

**„Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.“**

**Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans), für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) und für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)**

Zur Durchführung des Forschungsvorhabens kam es zum Einsatz von 24 Personenmonaten einer wissenschaftlichen Mitarbeiterin an der Forschungsstelle 1 und weiteren 20 Personenmonaten mehrerer wissenschaftlichen Mitarbeiter an der Forschungsstelle 2.

*Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit*

Die Bearbeitung des Projektes oblag am DFI (FS 1) einer wissenschaftlichen Mitarbeiterin. Auf Grund der Vielfältigkeit der Arbeit mit Literaturrecherche, thermodynamischen Berechnungen, Umbau vorhandener Versuchsapparaturen, Legierungsschmelzversuchen, Hochtemperaturoxidationsversuchen, sowie deren Auswertung bzw. Beurteilung der Qualität der Schichten ist die Stelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen.

An der BAM (FS 2) wurde das Projekt von vollzeitlich finanzierten wissenschaftlichen Mitarbeitern bearbeitet. Durch die Komplexität und Vielfältigkeit der Arbeit mit Literaturrecherchen, Anlagenplanung und –aufbau, Hochtemperaturrexperimenten in korrosiven Atmosphären, Charakterisierung von Ausgangsstoffen und Endprodukten sowie deren Beurteilung war der Einsatz der wissenschaftlichen Mitarbeiter notwendig und angemessen.

*Leistungen Dritter*

Im Projekt war die Beschichtung von metallischen Standardwerkstoffen mit den neu entwickelten Legierungen vorgesehen. Für derartige Beschichtungen verfügen weder das DFI noch die BAM über die erforderlichen technischen Voraussetzungen. Daher war die Vergabe als Unterauftrag erforderlich.

**Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags**

Im Rahmen dieses Vorhabens wurde an der Entwicklung einer Legierung gearbeitet, die primär als Schutzschicht verwendet werden kann, deren Korrosionsbeständigkeit die von bisherigen Schutzschichtmaterialien deutlich übertrifft und die möglichst kostengünstige Legierungselemente enthält. Der metallische Basiswerkstoff soll durch diese Schicht auch bei hohen Temperaturen in einer hochchlorhaltigen Umgebung vor chemischen und abrasiven Angriffen zuverlässig und langfristig ge-

schützt werden. Die Schutzschicht selbst sollte sich chemisch unter den entsprechenden Prozessbedingungen nahezu inert verhalten; insbesondere dürfen möglichst wenig Metallchloride herausgelöst werden, da diese in die Aschen übergehen und deren Umweltverhalten vor allem im Hinblick auf eine spätere Verwertung (z.B. als Dünger) nachteilig beeinflussen können. Aus diesem Grund, insbesondere bzgl. der CR VI Entstehung, wurde auf den Einsatz von Chrom verzichtet.

Ziele:

1. Entwicklung einer für hochchlorhaltige thermochemische Prozesse geeigneten Legierung auf Ni bzw. NiFe-Basis, durch Zugabe von Refraktärmetallen (RM=Mo, W, Nb) und Si sowie B.
  - Kombination aus guter Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit in Umgebungen mit hohen Chlorgehalten und bei Temperaturen  $>500^{\circ}\text{C}$  und  $<800^{\circ}\text{C}$
  - Bestimmung der Grenzgehalte der vor allem für die Korrosionsbeständigkeit relevanten Refraktärmetalle. Dadurch wird eine Verringerung der Legierungskosten erreicht.
2. Optimierung der Legierungszusammensetzung
  - Gleichzeitig maximale Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit
  - Eignung für etablierte und industriell anwendbare Beschichtungsmethoden
3. Nachweis der industriellen Einsetzbarkeit der erzeugten Legierungen in chlorreichen Hochtemperaturumgebungen
  - Auslagerung von Probekörpern, die mit einer Auswahl der im Rahmen dieses Vorhabens entwickelten vielversprechendsten Legierungen beschichtet wurden, in stark chlorhaltigen Atmosphären, teilweise bei gleichzeitiger abrasiver Beanspruchung
  - Bestimmung der Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung abrasiver Medien durch Anreicherungen von Korrosions- oder Abrasionsprodukten aus den entwickelten Legierungen. Hohe Anreicherungen von Schwermetallen aus Anlagenwerkstoffen in den eigentlichen Prozessprodukten – wie z.B. Aschen – erschwert deren Verwertung und kann damit die Ökonomie eines Verfahrens maßgeblich beeinflussen.
4. Evaluierung der Korrosionsmechanismen und der Schichthaftung
  - Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Korrosion und Abrasion und eventueller synergetischer Wechselwirkungen
  - Zusammenhang zwischen der Morphologie der Beschichtung und deren Härte, Festigkeit und Haftung an der Basislegierung
5. Verarbeitung der gewonnenen Erkenntnisse in einer zusammenfassenden Darstellung („*Verwendungsmatrix*“), durch die die Zuordnung verschiedener Beschichtungssysteme zu spezifischen Anwendungsfällen ermöglicht wird

Ergebnisse:

1. Insgesamt wurden neun Fe-, acht FeNi-Basislegierungen, sowie drei Ni-Basislegierung entwickelt, hergestellt und untersucht. Dabei wurden insbesondere die Si-, Mo-, Ni-Anteile variiert. Als Referenzmaterial wurde IN 625 verwendet, sowie stichpunktartig Cr zulegiert.
2. Das Verhalten der Modellegierungen sowohl unter korrosiven, als auch unter gleichzeitig abrasiven Beanspruchungen ist hinsichtlich Reproduzierbarkeit dokumentiert worden. Alle ausgelager-

ten Proben wurden metallographisch wasserfrei präpariert und ausführlich analysiert (REM, XRD, ESMA).

3. Die Optimierung der Legierungszusammensetzung wurde anhand zweier unterschiedlicher Tests (kombinierte Korrosions-Abrasionsversuche bei der BAM bzw. statische Korrosionsversuche beim DFI) durchgeführt. Die BAM und DFI Experimente ergänzen sich gegenseitig und haben zur folgenden Ergebnissen geführt:

Kombinierte Korrosions-Abrasionstests: Verwendet wurde Kesselasche aus einer Biomasseverbrennungsanlage der Firma Danpower. Während der korrosive Angriff durch den Cl-Gehalt der Asche gegeben ist, sind in der Asche enthaltene harte  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Spezies für den abrasiven Angriff verantwortlich. Diese Versuche erfolgten in einer Laborluftatmosphäre. Die Proben wurden den ganzen Versuch über in Asche bewegt.

- a. **Erstes Materialscreening:** Evaluierung des Korrosions- und Abrasionsverhaltens von neuartigen Fe- und Ni-Basislegierungen (variiert wurden die Ni, Cr und Si-Anteile) im Vergleich zum Referenzmaterial (IN 625) bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  (aktuelle Temperatur im Bereich der Überhitzerrohre) und einer Dauer von 160 bis teilweise 600 h mit den folgenden Ergebnissen:
  - i. Ein steigender Si-Anteil verbessert die Beständigkeit aller neu entwickelten Fe-Basismaterialien, auch für die Werkstoffe die 30 Gew.-% Ni enthielten.
  - ii. Die Anwesenheit von 20 Gew.-% Cr verschlechtert die Beständigkeit aller entwickelten Materialien. Die Referenz (IN 625: Ni-Basis mit 20 Gew.-%Cr, 8-10 Gew.-% Mo, 4 Gew.-% Nb usw.) zeigt, unabhängig von der Probengeometrie, ebenfalls eine schlechtere Beständigkeit in dem untersuchten Zeitraum, insbesondere unter abrasiver Beanspruchung.
  - iii. Durch die ständige Bewegung der Proben in der Asche ist der kombinierte Angriff von Korrosion und Abrasion präferentiell an den Kanten der Proben zu sehen.
  - iv. Der Gehalt der in die Asche aus den Proben übergehenden Schwermetalle ist äußerst gering und liegt teilweise unterhalb der Nachweisgrenze. Eine nachweisbare Konzentrationserhöhung findet lediglich bei Cr-haltigen Legierungen für Cr (ggf. auch Ni) und bei Ni-Basislegierungen für Ni (ggf. auch Cr) statt.
- b. **Zweites Materialscreening:** Evaluierung des Korrosions- und Abrasionsverhaltens von neuartigen Fe- Basislegierungen (alle Variationen enthalten 2Nb, 2W bzw. 2B, variiert wurden die Si- und Mo-Anteile in Fe- bzw. Fe30Ni-Basislegierungen; Angaben in Gew.-%) im Vergleich zum Referenzmaterial (IN 625) bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  (anvisierte Temperatur im Bereich der Überhitzerrohre im Zuge der Effizienzsteigerung) und einer Dauer von 330 bis teilweise 1344 h mit den folgenden Ergebnissen:
  - i. Ein Teil der Proben wurde bei  $800^\circ\text{C}$  in Schutzgasatmosphäre über 10 h wärmebehandelt, um eine Stabilisierung des Gefüges zu erzeugen. Anschließend wurden diese einem Korrosions-Abrasionsversuchs bei  $550^\circ\text{C}$  über 330 h ausgesetzt. Es wurden keine signifikanten Veränderungen in der Morphologie der Korrosionsschicht aufgrund des Alterungsprozesses im Vergleich zu nicht vorbehandelten Proben mit der gleichen Zusammensetzung festgestellt.

- ii. Versuche mit einer Dauer von über 1000 h zeigten, dass die Beständigkeit der Fe-Basislegierungen gegenüber dem kombinierten Korrosions-Abrasionsangriff im Vergleich zum Referenzmaterial besser ist.
  - 1. Die neuartigen Fe-Basiswerkstoffe bilden dickere stabilere Korrosionsschichten im Vergleich zum Referenzmaterial, die eine hohe Beständigkeit gegen Abrasion aufweisen. Die Erhöhung des Si-Gehaltes auf 6 bzw. 9 Gew.-% verringert die Korrosionskinetik und hiermit auch die Dicke der Korrosionsschichten, bei einer gleichzeitigen weiteren Erhöhung der Stabilität gegenüber Abrasion. Das gilt auch für die Fe30Ni-Legierungen. Eine Änderung des Mo-Gehaltes zwischen 2 und 6 Gew.-% bei einem relativ niedrigen Si-Gehalt von 3 Gew.-% zeigt keine nachweisliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit der neuartigen Legierungen.
  - 2. Das Referenzmaterial IN625 weist eine vergleichsweise schlechtere Beständigkeit gegen den kombinierten korrosiven-abrasiven Angriff auf. Die gebildeten Korrosionsschichten werden durch Abrasion kontinuierlich abgetragen, was mit einem eindeutigen Materialverlust im Bereich der am stärksten beanspruchten Probenränder verbunden ist.

Statische Korrosionsversuche: Hierfür wurde in Zusammenarbeit mit dem PA eine Atmosphäre mit einem sehr hohen HCl-Anteil und Wasserdampf- bzw. Sauerstoffanteile gemäß einer realen Anlagenatmosphäre (i.e. 2,5%HCl-17%H<sub>2</sub>O-7%O<sub>2</sub>-Rest N<sub>2</sub>) ausgewählt. Die Versuche wurden bei 550°C mit einer Dauer von über 1000 h nur für Legierungen des **zweiten Materialscreenings** (1152 h) und die Referenzlegierung (1344 h) durchgeführt.

- i. Der positive Si-Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der neu entwickelten Materialien wurde vor allem für alle FeNi- bzw. Fe-Legierungen mit mehr als 3 Gew.-% Si bestätigt.
- ii. FeNi-Legierungen mit einem niedrigen Si-Anteil zeigen eine niedrigere Korrosionsrate im Vergleich zu den reinen Fe-Basis-Legierungen. Bei einer Erhöhung des Si-Anteils auf 6 bzw. 9 Gew.-% wird der Ni-Effekt auf die Korrosionskinetik geringer. Der Si-Effekt nimmt in diesem Fall überhand.
- iii. Eine Erhöhung des Mo-Gehalts in Legierungen mit wenig Si (d.h. 3 Gew.-%) führt zu keiner signifikanten Verringerung der Korrosionsrate.
- iv. Bezüglich der Korrosionskinetik ist der Einfluss von Wasserdampf im untersuchten Temperaturbereich signifikant geringer als der Einfluss von Chloriden einzustufen.

Korrosionsversuche mit gleichzeitiger korrosiver und abrasiver Beanspruchung: Versuche in einem Pendelrohrreaktor mit Biomasseasche als abrasivem und Luft / 5% HCl als korrosivem Medium wurden bei 550°C mit einer Dauer von bis zu 336 h ebenfalls nur für Legierungen aus dem **zweiten Materialscreening** sowie die Referenz IN625 durchgeführt.

- i. Die Ergebnisse der statischen Korrosionsversuche konnten mit zusätzlicher abrasiver Beanspruchung nicht reproduziert werden. Sämtliche neu entwickelten Legierungen zeigen starke und voluminöse Aufwachsungen aus Fe- und Ni-Chloriden. Die Probenkörper sind vor allem an den stark beanspruchten Kanten z.T. erheblich geschädigt.
- ii. Die Referenz IN625 zeigt von allen Proben die geringsten Schädigungen. Obwohl eine Korrosionsschicht aus überwiegend Fe- und Ni-Chloriden nachweisbar ist, ist diese im Vergleich mit den Korrosionsschichten der neu entwickelten Legierungen um ein Vielfaches

- dünnere und gleichmäßig um die Probe verteilt. Stärkere Korrosionsschädigungen sind nicht erkennbar.
- iii. Der HCl-Gehalt lag in den Versuchen mit gleichzeitigem korrosiven und abrasiven Angriff mit 5% deutlich höher, als in den statischen Auslagerungen unten. Während bei geringeren Chloridgehalten die Proben weit über realen Bedingungen noch eine gute Beständigkeit aufweisen, werden sie bei verschärften, höheren Cl-Gehalten und gleichzeitigem abrasiven Angriff zunehmend stark angegriffen und erreichen nicht mehr die Korrosionsbeständigkeit der Referenz IN 625.
  - iv. Die Ergebnisse zeigen vor allem im Vergleich mit den statischen Korrosionsversuchen eindeutig den signifikanten Einfluss des hohen Cl-Gehaltes auf die Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen.
4. Verschiedene Fe- und FeNi-Legierungen mit einem hohen Si-Anteil wurden als thermisch gespritzte Schichten auf verschiedene Substrate appliziert. Hierfür wurden verschiedenen Methoden verwendet.
- a. VAW-Leistung: In Zusammenarbeit mit Herrn Berthold (Geschäftsführer) der Firma JB Industriemontagen GmbH und Verschleißschutztechnik wurden zwei Fe-Basislegierungen zu Fülldrähten verarbeitet und anschließend mit dem Lichtbogenspritzverfahren auf verschiedene Stähle bzw. auf zwei Thermoelemente ( zur Verfügung gestellt von Herrn Schacht-Elektrotechnik/Instandhaltung- der Firma Danpower) aufgebracht. Die Ausführung entsprach der gängigen Praxis des beteiligten Betriebes.
    - i. Die Stabilität dieser Beschichtungen gegenüber HCl- und Wasserdampf wurden im Rahmen eines stationären Korrosionsversuchs beim DFI bei 550°C für länger als 1000 h überprüft. Die Analyse zeigt Angriffe auf das Trägermaterial nur an Stellen wo die Beschichtung nicht optimal aufgetragen wurde. Die Analyse der „as-received“ Schichten zeigt keine besonderen Defekte, was die gute Verarbeitbarkeit der neuartigen Zusammensetzung der Schichten zeigt. Eine Schichtoptimierung konnte aus Zeitgründen nicht im Rahmen dieses Vorhabens erfolgen.
    - ii. Die beschichteten Thermoelemente befinden sich zurzeit in einer Biomasseverbrennungsanlage der Firma Danpower, d.h. bei PD Energy GmbH in Bitterfeld. Ausbau und Auswertung können erst nach Projektabschluss erfolgen.
  - b. In Zusammenarbeit mit Herrn Schläfer (Leiter Forschung und Entwicklung) der GTV wurden Fe-2Nb2W2B-2Mo-9Si bzw. Fe-30Ni-2Nb2W2B-2Mo-9Si im Rahmen der vorgesehenen Leistung Dritter als Pulver hergestellt.
    - i. Als Leistung Dritter: Die oben genannten Pulver wurden mittels HVOF auf zwei unterschiedliche Substrate (1.7380 und 2.4856) aufgetragen. Die Schichtoptimierung erfolgte anhand metallographischer Analyse von Querschliffen.
    - ii. VAW-Leistung: Die oben erwähnten Pulver wurden mittels Laserauftragschweißen auf die gleichen zwei Werkstoffe (siehe 4bi.) aufgetragen. Die Schichtoptimierung erfolgte ebenfalls anhand der metallographischen Analyse von Querschliffen.
  - c. VAW-Leistung: In Zusammenarbeit mit Herrn Hülscher (Leiter Verfahrenstechnik) der Qalovis GmbH wurden Vollmaterialproben aus zwei neu entwickelten Materialien mit der gleichen Zusammensetzung wie im Paragraph 4b auf den zur Verfügung gestellten IN 800 Träger durch Hochtemperaturlöten aufgebracht. Das Hochtemperaturlöten erfolgte ebenfalls als VAW-Leistung, in Zusammenarbeit mit Herrn Hartmann (Leiter Löttechnologie) der Va-



cuumschmelze GmbH. Diese Proben wurden in einem Biogasreaktor (CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> – reiche Atmosphäre, mit ppm Anteile an H<sub>2</sub>S und Cl<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub> als Hauptanteil) der Firma Qalovis für ca 4,5 Monate ausgelagert. Im Vergleich zu der ebenfalls ausgelagerten Referenz IN625 gingen jedoch alle ausgelagerten Proben praktisch vollständig verloren. Grund dafür ist vermutlich die durch Si und B bedingt schlechtere Fügbarkeit der Legierungen mittels löten ungeschützten Trägermaterials sein, wodurch die Schichten abgelöst wurden.

## Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### Vorbemerkung:

Die beteiligten Partner, das DECHEMA-Forschungsinstitut und der projektbegleitende Ausschuss (PA), ermöglichten die erfolgreiche Durchführung des Projekts. Im Verlauf des Vorhabens war ein reger Austausch mit dem projektbegleitenden Ausschuss möglich. Das DFI und die BAM leisteten die Entwicklungsarbeit, während die Vertreter der klein- und mittelständischen Unternehmen ihr Know-how einbrachten. Darüber hinaus waren, durch das Engagement von drei PA- Mitglieder, die ersten Tests zur Herstellbarkeit, sowie die ersten Feldversuche zur Erprobung der im Rahmen dieses Vorhabens entwickelten Materiallösungen unter realen Praxisbedingungen möglich.

### Spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit und nach Abschluss des Vorhabens (Beginn des Projekts: 01.01.2014)

	<b>Maßnahme</b>	<b>Ziel</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Datum/ Zeitraum</b>
<b>während der Laufzeit</b>	<i>Maßnahme A: Projektbegleitender Ausschuss</i>	<i>Besprechung der im Verlauf des Projektes erzielten Zwischenergebnisse und gemeinsame Erarbeitung des weiteren Vorgehens. Ermittlung von praxisrelevanten Forschungsergebnissen und bei Bedarf deren Transfer an die kleinen und mittelständischen Unternehmen.</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Kick-Off-Meeting: Vorstellung des Projekts und Diskussion der geplanten Arbeiten</i></li> <li>▪ <i>Regelmäßige Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion über das weitere Vorgehen</i></li> <li>▪ <i>Präsentation der Endergebnisse und Übermittlung des Abschlussberichtes an alle Ausschussmitglieder</i></li> </ul>	<p><i>10.06.2014</i></p> <p><i>13.01.2015</i></p> <p><i>19.11.2015</i></p> <p><i>24.05.2016</i></p> <p><i>03.17/06.17</i></p>
	<i>Maßnahme B: Präsentation im Internet bzw. auf dem Stiftungstag des DFI</i>	<i>Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Themenseite auf der Homepage des DFI</i></li> <li>▪ <i>Ganzjährige Posterausstellung im Institut</i></li> <li>▪ <i>Themenpräsentation während des Stiftungstages</i></li> </ul>	<p><i>Dauerhaft</i></p> <p><i>Dauerhaft</i></p> <p><i>9.12.2015</i></p>
	<i>Maßnahme C: Weiterbildungskurse und Lehrver-</i>	<i>Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Einarbeitung von Ergebnissen in die Hochtemperaturkorrosionskurse am Institut</i></li> <li>▪ <i>Verweise auf Forschungsmetho-</i></li> </ul>	<i>gegen Projektende</i>

	<i>anstaltungen</i>		<i>den im Rahmen von Vorlesungen von PD Dr. Galetz (Uni Bayreuth)</i>	<i>2017</i>
	<i>Maßnahme D: Arbeitskreise</i>	<i>Ergebnistransfer in die Wirtschaft</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Veröffentlichung der Ergebnisse in den entsprechenden Arbeitskreisen der DECHEMA e.V. und GfKORR e.V.</i></li> </ul>	<i>fortlaufend</i>
	<i>Maßnahme E: Veröffentlichungen</i>	<i>Präsentation und Diskussion der Ergebnisse in der Fachgemeinschaft aus Wissenschaft und Industrie</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Projektvorstellung am Messestand des DECHEMA Forschungsinstitut auf der Achema 2015</i></li> <li>▪ <i>Vortrag auf der Eurocorr 2015 (Graz, Österreich)</i></li> <li>▪ <i>Posterpräsentation und Veröffentlichung auf der Internationalen Energiekonferenz in Wels/Österreich</i></li> <li>▪ <i>Vortrag auf der Eurocorr 2015 (Montpellier, Frankreich)</i></li> </ul>	<i>15.06.-19.06.2015</i>  <i>6.09.-10.09.2015</i>  <i>24.-26.02.2016</i>  <i>11.09.-15.09.2016</i>
<i>nach Abschluss des Vorhabens</i>	<i>Maßnahme F: Zeitschriftenbeiträge</i>	<i>Ergebnistransfer in die Wirtschaft und Fachgemeinschaft</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Präsentation der Ergebnisse in Fachorganen und anwendungsbezogenen Zeitschriften</i></li> <li>▪ <i>Zwei Publikationen in Vorbereitung</i></li> </ul>	<i>2017</i>
	<i>Maßnahme G: Schlussbericht</i>	<i>Ergebnistransfer in die Wirtschaft und für die allgemeine Öffentlichkeit</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Der Schlussbericht wird in Form eines pdf-Downloads auf der Themenseite des DFI allgemein verfügbar sein.</i></li> <li>▪ <i>Am DFI wird der Abschlussbericht auch in gebundener Form vorliegen.</i></li> </ul>	<i>Juni 2017</i>
	<i>Maßnahme H: Ausschüsse</i>	<i>Ergebnistransfer in die Wirtschaft</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <i>Bericht im ProcessNet- Arbeitsausschuss „Korrosionsschutz bei erhöhten Temperaturen“</i></li> </ul>	<i>Juni 2017</i>

### Realisierbarkeit des Transferplanes

Die im Transferplan aufgeführten Maßnahmen wurden z.T. bereits während der Projektlaufzeit durchgeführt und sollen auch nach Projektende wie geplant fortgesetzt werden. Von der Thematik betroffene Unternehmen zeigten großes Interesse am Projektfortschritt und den Ergebnissen des Vorhabens und vermittelten gleichermaßen Anregungen und Informationen. Die Transfermaßnahmen führten unter anderem zur nachträglichen Ergänzung des projektbegleitenden Ausschusses um ein KMU. Verschiedene Unternehmen waren aufgrund des stattgefundenen Ergebnistransfers zu unterstützenden Versuchen bereit, in denen erste praktische Erfahrungen z.B. zu den technischen Erfordernissen bei der Beschichtung oder zum Verhalten der neu entwickelten Legierungen unter realen Verhältnissen erlangt werden konnten. Nach unserer Einschätzung versprechen sich die Unternehmen durch Anwendung der erzielten Ergebnisse u.a. einen Know-how-Vorsprung bzw. eine verbesserte Effizienz bei vielen gängigen Feuerungsverfahren. Die Einarbeitung der im Projekt gewonnenen Erkenntnisse in Lehrveranstaltungen und Fortbildungskursen an der Uni Bayreuth bzw. des DFI trägt zudem zu einem gesteigerten Verständnis von Werkstoffverschleiß und entsprechenden

Schutzkonzepten bei. Mit der Fortführung der Maßnahmen wird eine weitere Etablierung alternativer Korrosionsschutzkonzepte sowie eine Zunahme der interdisziplinären Zusammenarbeiten bei der Entwicklung neuartiger abrasions- und korrosionsbeständiger Werkstoffe für verschiedenste thermische Anwendungen erwartet.

**Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Nutzung der Forschungsergebnisse nach Projektende:**

Durch die Vergrößerung des Anwendungsbereichs der funktionalen Beschichtungen sollten die Ergebnisse einen hohen Wert für die industrielle Nutzung erzielen. Insbesondere Beschichtungsunternehmen, Anlagenbauer und Anlagenbetreiber zeigten bereits während der Projektlaufzeit ein großes Interesse und brachten ihr Know-How bzgl. industrieller Umsetzbarkeit im Rahmen der projektbegleitenden Ausschusssitzungen ein.

Thermisch gespritzte Schichten sind in der Praxis als etablierte Maßnahme zum Schutz von Überhitzerrohren zu betrachten. Eine langfristige Cr-freie Lösung in diesem Bereich ist auch für Anlagenbauer und Anlagenbetreiber von großer Bedeutung, da immer wieder große Schäden nach kurzen Laufzeiten auftreten und jeder Stillstand einer Anlage auch einen wirtschaftlichen Nachteil mit sich zieht. Durch den Einsatz von Bauteilen mit Beschichtungen, die auch während Anfahr- und Abfahrprozessen der Anlage mechanisch stabil sind, lässt sich eine Erhöhung der Standzeiten erzielen. Die Stabilität der Schichten unter thermischer Belastung kann zum Beispiel mittels zyklischen Auslagerungen mit kurzweiligen Aufheiz- und Abkühlphasen überprüft werden.

Erste Beschichtungen wurden in Zusammenarbeit mit dem KMU JB Industriemontagen GmbH per Spritzverfahren appliziert und untersucht. Hierbei wurden auch Spezifikationen und Anforderungen an den zu verwendenden Spritzdraht (Fülldraht) erarbeitet und konnten mit Hilfe eines Spritzdrahtherstellers hergestellt werden. Weiterhin wurde als „Leistung Dritter“ Pulver durch den KMU GTV hergestellt. Diese wurde zum Teil mittels HVOF-Schicht und zum Teil mittels Laserauftragschweißen als Schicht auf unterschiedlichen Substraten ebenfalls durch GTV aufgebracht. Ein Teil dieses Pulvers wurde für einen Versuch zur Herstellung von Fülldrähten bzw. Schichten verwendet und mittels Lichtbogenspritzen von JB Industriemontage appliziert. Die Basis zur Herstellung von Spritzdrähten und Beschichtungen für Überhitzerrohre im industriellen Maßstab durch kleine und mittelständische Unternehmen ist dadurch gelegt. Neu entwickelte Legierungen mit einem hohen Si-Anteil wurden als Bulkproben in einem Biogasreaktor beim KMU Qalovis auf Korrosionsbeständigkeit getestet. Die Befestigung der Proben an den Trägern wurde als VAW-Leistung von der Firma Vacuumschmelze erbracht. Mit diesem Versuch wurde das Anwendungspotenzial der neu entwickelten Legierungen im Rahmen eines energetisch relevanten Verfahrens überprüft. Hiermit wurde die Erschließung neuer Anwendungsfelder angesteuert.

# Inhaltsverzeichnis

1	Anlass für den Forschungsantrag	11
2	Stand der Forschung	13
2.1	Korrosionsrelevante Aspekte der energetischen Biomasseverwertung	13
2.2	Abrasionsrelevante Aspekte der energetischen Biomasseverwertung	13
3	Experimentelles	14
3.1	Legierungsentwicklung	14
3.1.1	Verwendete Herstellungsverfahren	14
3.1.2	Referenzmaterial	15
3.1.3	Zusammensetzung der neu entwickelten Legierungen	15
3.1.4	Probengeometrie	17
3.1.5	Vorbehandlung der Proben	17
3.2	Versuche in korrosiven/abrasiven Atmosphären	18
3.2.1	Korrosionsversuche mit zusätzlicher abrasiver Beanspruchung	18
3.2.2	Statische Korrosionsversuche	20
3.2.3	Versuchsbegleitende Charakterisierung der Proben zur Korrosions- bzw. Abrasionsbeständigkeit	21
3.2.4	Versuchsbegleitende mechanisch-physikalische Probencharakterisierung	23
4	Ergebnisse und Diskussion	23
4.1	Voruntersuchungen	23
4.1.1	Analyse der Asche	23
4.1.2	Thermisches Verhalten der Legierungen	24
4.2	Erstes Materialscreening: Kombinierten Korrosions-Abrasionsversuche	26
4.2.1	Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Werkstoffe	26
4.2.2	Morphologie der Korrosionsschicht	28
4.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der ersten Materialscreenings	30
4.3	Zweites Materialscreening	31
4.3.1	Korrosionsmechnismen-relevante Herstellungsmerkmale der Proben	31
4.3.2	Einfluss der Gefügeverteilung auf die Morphologie der Korrosionsschichten	32
4.3.3	Einfluss der thermischen Alterung auf die Morphologie der Korrosionsschichten	33
4.3.4	Einfluss der Behandlungsdauer auf die Leistungsfähigkeit der Modelllegierungen in kombinierten Korrosions- und Abrasionsexperimenten	35
4.3.5	Leistungsfähigkeit der Modelllegierungen des zweiten Materialscreenings in statischen Korrosionsexperimenten	41

4.3.6	Bestimmung der Materialabtragsrate nach statischen Korrosionsversuchen als Alternative zu den Massenänderungskurven in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit	47
4.3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse des zweiten Materialscreenings	49
4.4	Gekoppelte Korrosions-Abrasionsversuche in HCl-reicher Atmosphäre <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>	
4.5	Herstellung thermisch gespritzter Schichten	50
4.6	Auslagerung im Feldversuch	51
5	Zusammenfassung	52
6	Ausblick	54
7	Literaturverzeichnis	56
8	Veröffentlichungen	56
9	Förderhinweis	58

## 1 Anlass für den Forschungsantrag

Die Klimaänderungen und der steigende Energiebedarf der Menschheit machen neue Entwicklungen im Bereich nachhaltiger Energieversorgung notwendig. Das impliziert eine Diversifizierung der Energiequellen und Versorgungsrouten. In Europa wurde das Potenzial der regenerativen Energien (z.B. Biomasse, Solarstrahlung, Wasserkraft, Windenergie, Erdwärme) erkannt und wird durch den Gesetzgeber erheblich unterstützt. In der Bundesrepublik Deutschland hat die Verwertung von Biomasse mit einer Beteiligung von mehr als 8% am deutschen Energieverbrauch den europaweit größten Anteil an der Bereitstellung regenerativer Alternativen ergänzend zum fossil-atomaren System [1]. Ein großer Vorteil der energetischen Verwertung von Biomasse ist, dass die Stromerzeugung nicht mit einer Umweltbelastung durch zusätzliche Emission von Treibhausgasen verbunden ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Einsatz dieser Energiequelle ideal als Ausgleich zu zwar ebenfalls regenerativen, jedoch in starkem Maße wetterabhängigen Wind- oder Solarenergie geeignet ist.

In dem Anfang 2013 veröffentlichten „Potenzialatlas für Bioenergie“ wurden die aktuellsten Informationen zu den Bioenergie-Potenzialen der einzelnen Bundesländer zusammengefasst. Dabei wurden energetisch nutzbare Pflanzen und biogene Reststoffe berücksichtigt. Es wird unterstrichen, dass die geplante Energiewende ohne den Einsatz von Biomasse nicht realisierbar ist. Auf nationaler Ebene wird mittels Energieplänen und regionalen Bioenergie-Konzepten versucht, den Anteil der Biomasse unter den vorhandenen erneuerbaren Energiequellen zu steigern. In thermochemischen Prozessen wie zum Beispiel Vergasung, Pyrolyse oder Verkohlung wird feste Biomasse in der Regel unter Wärmeeinfluss in feste, flüssige und/oder gasförmige Sekundärenergieträger umgewandelt. Je nach angewendetem Verfahren wird die Ausbeute der jeweiligen Reaktionsprodukte maximiert. Unabhängig von dem verwendeten thermochemischen Prozess bewirkt die geplante stärkere Verwendung von Biomasse aus Feldkulturen oder in Form von Energiepflanzen (z.B. Miscanthus) jedoch eine schnell fortschreitende Korrosion in den Anlagen.

Die Zusammensetzung von Biomasse kann stark variieren und große Mengen an Sand sowie Kalium- bzw. Chlorverbindungen enthalten [2], deren Gehalte besonders in halmgutartiger Biomasse gegenüber Holz und insbesondere Kohle deutlich erhöht sind. Während der Sand vor allem eine abrasive Wirkung hat, sind die Gehalte an Kalium und Chlor eine der Hauptursachen für die auftretende Korrosion. Besonders betroffen sind die Überhitzerrohre und die abgasführenden Komponenten der Feuerungsanlagen [3], die neben dem korrosiven auch einem abrasiven Angriff durch den hohen Partikelstrom im Rauchgas ausgesetzt sind. In Kesselanlagen, wie sie z.B. auch in der Müllverbrennung eingesetzt werden, dominiert die Hochtemperaturkorrosion. Dagegen spielt in Wirbelschichtfeuerungen, die vor allem aufgrund ihrer großen Flexibilität hinsichtlich der Art des Brennstoffes auch bei der Verbrennung von Biomasse zunehmend an Bedeutung gewinnen, auch die Abrasion durch die aufgewirbelten Feststoffpartikel eine wichtige Rolle.

### Ausgangssituation

Die oben beschriebene Werkstoffdegradation stellt einen bedeutenden Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Verbrennungsanlagen dar. In der Praxis wird versucht, die Korrosion z.B. durch Beschichtung (typischerweise z.B. Auftragsschweißen (Cladding) mit Alloy 625 [4]) der gefährdeten Bauteile zu

verlangsamen. Die üblicherweise eingesetzten Beschichtungsmaterialien schützen jedoch entweder gut gegen die Hochtemperaturkorrosion oder gegen abrasive Beanspruchungen. Unter dem kombinierten Angriff, wie er häufig in der Biomasseverbrennung vorkommt, lässt ihre Beständigkeit dagegen schnell nach. Daher ist ein regelmäßiger, aufwändiger Austausch der gesamten Rohrbündel oft nicht zu umgehen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Verbrennung vor allem Kalium-reicher Biomassen zur Bildung korrosiver Anbackungen („Verschlackung“) an den Wärmetauschern führt, die sowohl den Werkstoff angreifen als auch die Effektivität des Wärmeübergangs herabsetzen. Durch Einsatz geeigneter in-line-Maßnahmen im laufenden Prozess (z.B. Ruß- oder Wasserlanzenbläser, Klopferwerke) können die Anbackungen zwar teilweise entfernt werden, gleichzeitig wird dadurch aber auch der mechanisch-abrasive Angriff auf den Werkstoff signifikant gefördert.

Sowohl die auftretende Korrosion als auch die Gefahr der Verschlackung erfordern eine vom Optimum abweichende Begrenzung der Dampfdrücke und Überhitzertemperaturen, was z.T. signifikante Einbußen im Wirkungsgrad gegenüber Kohlekesseln bedeutet. Der hohe Wartungsaufwand und die oft verkürzte Standzeit betroffener Anlagenkomponenten bewirkt zudem eine zusätzliche Verschlechterung der Wirtschaftlichkeit der Biomasseverbrennung. Eine höhere Prozesstemperatur wird jedoch nicht nur hinsichtlich der Steigerung der Effizienz, sondern auch im Hinblick auf die unerwünschte Bildung toxischer Dioxine und Furane angestrebt. Diese können in der chlorreichen Prozessatmosphäre bei unvollständigen Verbrennungsvorgängen aus den organischen Biomassekomponenten gebildet werden. Bei angestrebten Prozesstemperaturen oberhalb von 550°C, die nur durch neue Werkstofflösungen zu erreichen wären, nimmt deren Bildung stark ab [3].

In der Praxis haben sich im Fall der Überhitzerrohre unter ähnlichen Bedingungen, jedoch ohne abrasive Beanspruchung, auftragsgeschweißte Ni-Basismaterialien mit einem hohen Cr und Mo-Anteil bewährt [5-7]. Insbesondere zeigt Alloy 625 eine gute Korrosionsbeständigkeit, die sich empirisch auf den Refraktärmetallanteil zurückführen lässt. Der Abrasionswiderstand ist jedoch nur mangelhaft. Ein weiterer Nachteil dieses Materials ist seine komplexe Zusammensetzung (12 verschiedene Elemente), durch die hohe Investitionskosten entstehen. Neue Ergebnisse zeigen, dass Materialsysteme mit einem erheblichen Fe-Anteil im Vergleich zu Ni-Basis Legierungen nicht unbedingt zu einer schlechteren Korrosionsbeständigkeit führen. Systeme auf Eisenbasis mit einer auf hohe Korrosionsbeständigkeit optimierten Zusammensetzung wurden bisher jedoch noch nicht näher untersucht, könnten aber zu preisgünstigeren Werkstofflösungen führen.

Durch die Entwicklung einer neuen abrasions- und hochtemperaturkorrosionsfesten Schutzschicht mit einer gegenüber herkömmlichen Materiallösungen deutlich verlängerten Lebensdauer könnten die korrosionsbedingten Schädigungen bei der Biomasseverbrennung signifikant minimiert werden. Dadurch ließe sich die Prozesstemperatur so erhöhen, dass ein effizienterer Anlagenbetrieb ermöglicht wird; gleichzeitig würde sich der Wartungsaufwand verringern und damit insgesamt die Wirtschaftlichkeit verbessern. Darüber hinaus würde die Bildung toxischer Dioxine und Furane reduziert. Die Rolle der Biomasse als regenerative und CO<sub>2</sub>-neutrale Energiequelle und als ernstzunehmende Alternative zu fossilen Brennstoffen wäre deutlich gestärkt. Neben den offensichtlichen Vorteilen für die Umwelt würden davon vor allem die überwiegend durch kleine oder mittelständische Unternehmen betriebenen Biomasseanlagen und die für die Instandhaltung verantwortlichen Beschichter profitieren. Da die korrosionsrelevanten Elementgehalte in den Biomassen nicht nur von ihrer Art und Zusammensetzung abhängen, sondern auch regional und jahreszeitlich variieren, sind die Anforde-

rungen an die zu verwendenden Werkstoffe jedoch entsprechend hoch und erhöhen den Bedarf für eine maßgeschneiderte Materiallösung.

## **2 Stand der Forschung**

### **2.1 Korrosionsrelevante Aspekte der energetischen Biomasseverwertung**

Während man Stroh und Holz bereits seit einigen Jahren häufiger in der thermischen Biomassenutzung Verwendung findet, zählen Gräser wie Miscanthus zu den neueren Biomassebrennstoffen, für die optimale Verwertungsprozesse noch im Entwicklungsstadium sind [8]. Die verschiedenen Biomassearten unterscheiden sich dabei stark voneinander in ihren besonders korrosionsrelevanten K- und Cl-Gehalten. Der hauptsächliche Eintrag dieser Elemente erfolgt in Form ihrer Verbindungen über Düngemittel, in denen sie zu den bedeutendsten Bestandteilen gehören. Dadurch können sogar innerhalb einer Biomasse erhebliche Schwankungen in den Elementgehalten auftreten, die neben der Art und Menge der Düngung auch durch regionale Unterschiede, die Jahreszeit und die Ernteweise beeinflusst werden. Die Angabe einer absoluten, allgemeingültigen Zusammensetzung ist aus diesem Grunde praktisch nicht möglich, vielmehr wird von typischen Gehalten und maximalen Obergrenzen ausgegangen. Typische Gehalte liegen z.B. im Straßengrasschnitt für Kalium zwischen 1,3-1,7% und für Chlor zwischen 0,9-3,6%, in Miscanthus für Kalium zwischen 0,7-7,2% und für Chlor zwischen 0,2-2,2% und im Stroh bei „nur“ ca. 1% Kalium und 0,2% Chlor [3, 9]. Bei der Verbrennung wird aus den Kalium- und chlorhaltigen Komponenten gasförmiges Kaliumchlorid gebildet, das je nach Temperatur mit anderen Partikeln abrasiv wirkt oder sich ablagert. Vor allem durch die Ablagerung wird das Chlor direkt an die Werkstoffoberfläche transportiert. Infolge von Reaktionen des Kaliumchlorids mit anderen festen oder gasförmigen Komponenten kommt es zur Mobilisierung des Chlors und damit zur Hochtemperaturchlorkorrosion (siehe Abschnitt „Korrosion an Überhitzerrohren und die damit verbundenen Mechanismen“).

Neben Kalium und Chlor ist auch der in der Biomasse enthaltene Schwefel korrosionsrelevant, da durch das im Abgas enthaltene SO<sub>2</sub> der Cl-Korrosionsmechanismus unmittelbar beeinflusst wird (vgl. Abschnitt „Chlorkorrosion durch KCl-reiche Ablagerungen“). Der Schwefelgehalt in halmgutartiger Biomasse ist mit 0,15% etwa zehnfach höher als im Holz und etwa sechsfach niedriger als in Steinkohle [3].)

### **2.2 Abrasionsrelevante Aspekte der energetischen Biomasseverwertung**

Die Abrasion wird überwiegend durch die im Gasstrom enthaltenen Feststoffpartikel bestimmt. Bei diesen kann es sich um feste Reaktionsprodukte der Verbrennung („Asche“) oder auch um gasförmige Komponenten handeln, die bei der Abkühlung des Gasstromes desublimieren oder kondensieren und bei weiterer Abkühlung schließlich zu mikroskopischen, oft kristallinen Partikeln erstarren. Ein Beispiel dafür ist das bereits erwähnte Kaliumchlorid. Neben der Partikelhärte und -gestalt wird das Ausmaß der Abrasion maßgeblich durch Stärke und Turbulenz des Gasstromes sowie seines Gehaltes an Feststoffpartikeln bestimmt. Obwohl im Vergleich zu z.B. Drehrohrbehandlungen vergleichsweise



gering, stellt die Abrasion vor allem in Wirbelschichtfeuerungen einen maßgeblichen Faktor für den mechanischen Materialabtrag dar. Einen nicht zu unterschätzenden Beitrag liefern allerdings auch die zur Entfernung von Anbackungen in-line eingesetzten verschiedenen mechanischen Abreinigungsverfahren.

Das Zusammenwirken von Abrasion und Korrosion ist bisher nur wenig untersucht worden. Viele als Korrosion interpretierte Schädigungen sind primär möglicherweise erst durch abrasive Angriffe, z.B. durch den mechanischen Verschleiß passivierender Schichten, ausgelöst worden. Darüber hinaus werden durch Abrasion Korrosionsprodukte unentwegt vom Ort des chemischen Angriffes abgetragen, wodurch die Gleichgewichte der bei der Korrosion ablaufenden chemischen Reaktionen in Richtung der Korrosionsprodukte verschoben werden, was einer Aktivierung der Korrosion gleichkommt. Schließlich wird durch den abrasiven Abtrag auch nicht oder nur wenig geschädigtes Material freigelegt, das dann erneut chemischem Verschleiß unterliegt. Neben dieser „abrasionsbeschleunigten Korrosion“ führen die korrosionsbedingte Zerstörung des ursprünglichen Materialgefüges sowie die Veränderung der Materialeigenschaften zu einem geringeren Abrasionswiderstand vor allem der Werkstoffoberfläche, was den mechanischen Verschleiß beschleunigt [2]. Infolge dieser Synergieeffekte kann der Materialverlust bei Anlagen mit hohen Partikelströmen, wie sie z.B. in Wirbelschichtanlagen auftreten, deutlich über den kalkulierten Werten für den jeweils getrennt betrachteten chemischen und mechanischen Materialverschleiß liegen.

### **3 Experimentelles**

Vorbemerkung: Der experimentelle Verlauf der Arbeiten im Rahmen dieses Vorhabens wurde in den ersten 15 Laufmonaten am DFI beachtlich beeinflusst. Grund dafür waren die umfangreichen Sanierungsmaßnahmen des Instituts. In dieser Zeit war der Zugang zu einem Teil der vorhandenen Geräte und Labore nicht gestattet. Dadurch ergibt sich bei der Legierungsentwicklung eine Unterteilung in „Erstes Materialscreening“ und „Zweites Materialscreening“. Die Merkmale dieser Etappen werden im folgenden Abschnitt erläutert. Bei der Gestaltung der Arbeit wurde stets auf die Erfüllung der ursprünglich vorgesehenen Arbeitsziele geachtet.

#### **3.1 Legierungsentwicklung**

##### **3.1.1 Verwendete Herstellungsverfahren**

Grundsätzlich wurden für die Materialscreenings zwei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung der neu entwickelten Werkstoffe und hiermit auch der untersuchten Bulkproben verwendet.

Für das „Erste Materialscreening“ wurden diese (siehe Abbildung 1 für die Zusammensetzung) mittels eines Vakuumlichtbogenofen hergestellt. Hierfür wurden Pellets aus gepresstem Metallpulver mit der gewünschten Zusammensetzung erschmolzen. Jedes Element wurde in reiner elementarer Form in das Pulver dazugegeben. Für die Anfertigung dieser Pellets wurde eine hydraulische Pulverpresse der Firma POWeber verwendet. Die Pellets wurden auf eine mit Wasser gekühltem Probenstisch aus Kupfer gelagert und unter Schutzatmosphäre (Ar) mittels eines mit einer Wolfram-Elektrode erzeugtem Lichtbogen zu einer tropfenförmigen Probe verarbeitet. Um eine homogene Verteilung

der Elemente im Bulk zu gewährleisten, wurde der Aufschmelzvorgang mehrere Male wiederholt. Das Gewicht der einzelnen Proben lag bei etwa 5g.

Für das „Zweite Materialscreening“ wurden die neuen Legierungen (siehe Abbildung 2 für die Zusammensetzung) mittels einer Induktions-Zentrifugalgussanlage unter Ar-Atmosphäre hergestellt. Erschmolzen wurden Vollmaterialstücke aus Fe, Ni, Si und zum Teil auch Mo. Weitere Bestandteile wie Nb, W, B und zum Teil Mo wurden in Form von Pellets aus gepresstem Metallpulver (als Pellets, wie im oberen Paragraph beschrieben) dazugegeben. Jede Legierung wurde in Form von zylindrischen Ingots gegossen und nach dem Abkühlen mittels Drahterosion in runden Scheiben aufgeteilt.

Die Legierungen des zweiten Materialscreenings wurden im Rahmen der statischen Korrosionsversuche (4.3) sowie der Korrosionsversuche mit zusätzlicher abrasiver Beanspruchung (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) eingesetzt und charakterisiert.

- Zwei Basis-Legierungen: Fe und FeNi mit fixen Refraktärmetall-Anteilen von Nb, Mo und W und B (im Folgenden wird für Refraktärmetall „RM“ verwendet)
- Variation der Fe-, Ni-, Mo- und Si- Gehalte

Das Erscheinungsbild der Gefüge ist der Legierungen aus dem ersten Materialscreening (siehe Zwischenbericht 2014, ZB) ähnlich: Fe-Si bzw. Fe-Ni-Si Matrix mit B-reichen, klar abgegrenzten RM-Ausscheidungen, eher keine Si-reichen RM-Ausscheidungen.)

### **3.1.2 Referenzmaterial**

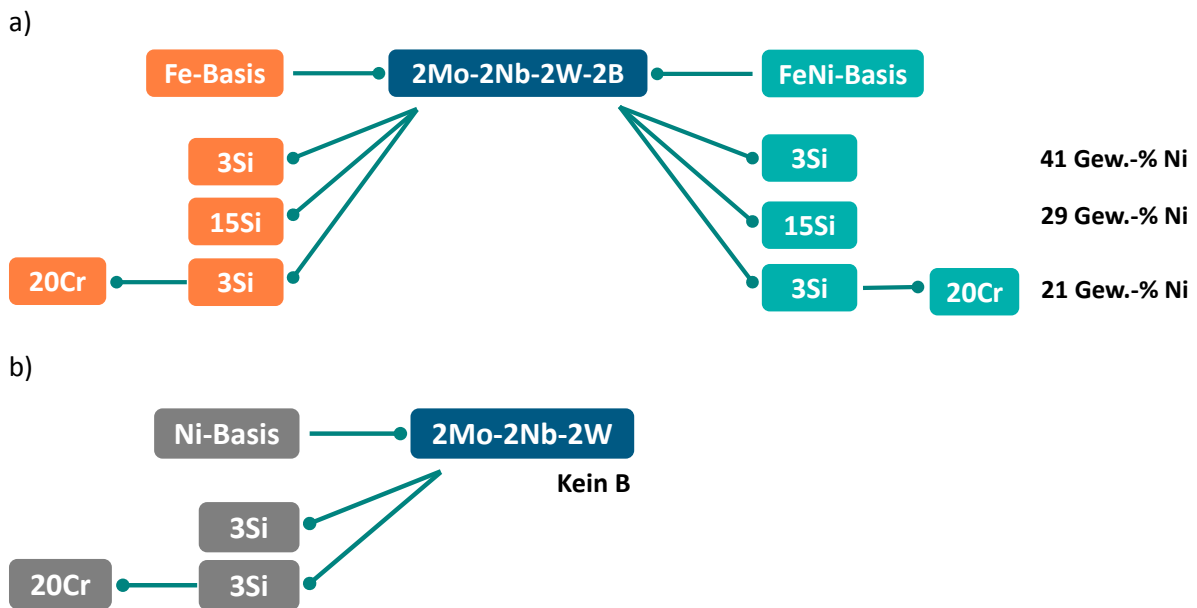
Neben den neu entwickelten Werkstoffen wurde auch ein Nickelbasiswerkstoff (hier IN 625, Alloy 625, Werkstoffnummer 2.4856) als Referenzmaterial ausgewählt. Nickelbasiswerkstoffe mit hohen Anteilen an Cr und Refraktärmetallen sind in der Praxis Werkstoffe der Wahl für Überhitzerrohre bzw. Beschichtungen an Überhitzerrohren für chlorreiche thermochemische Prozesse. Die Beständigkeit der Modelmaterialien gegenüber Korrosion und Abrasion wurde während des ganzen Versuchsprogramms mit IN625 als Referenz verglichen, um das Anwendungspotenzial der neu entwickelten Legierungen bewerten zu können.

### **3.1.3 Zusammensetzung der neu entwickelten Legierungen**

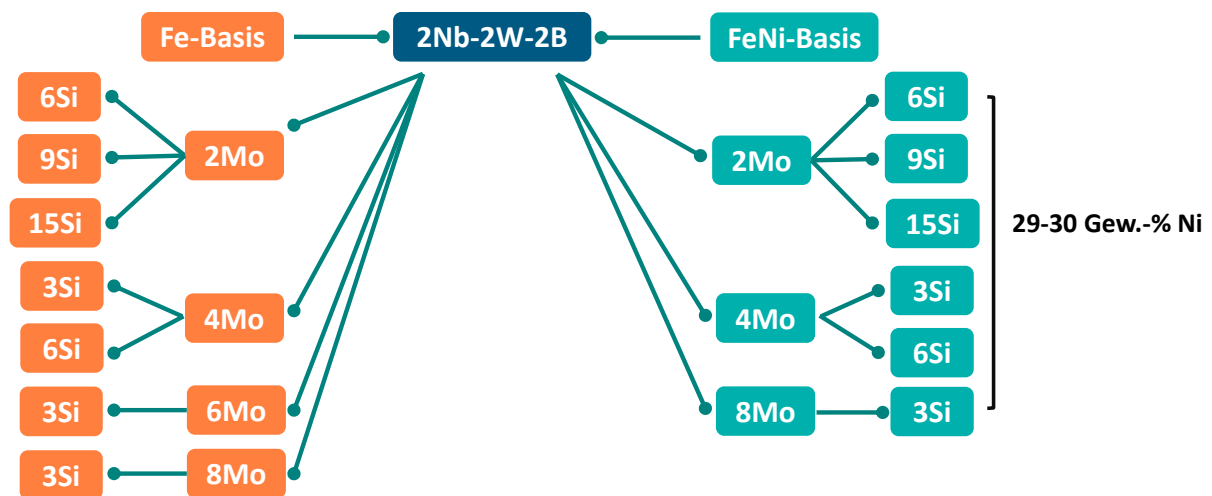
In Rahmen dieses Projektes wurden insgesamt neun Fe-, acht FeNi-, sowie zwei Ni-Basislegierungen entwickelt, hergestellt und untersucht. All diese Werkstoffe sind kommerziell nicht erhältlich und werden in diesem Bericht als Modellegierungen/-werkstoffe/-materialien bezeichnet. Wie im Abschnitt 3.1.1 erwähnt, unterteilt sich der Entwicklungsverlauf in „Erstes Materialscreening“ bzw. „Zweites Materialscreening“. Abbildung 1 und Abbildung 2 stellen die Zusammensetzungen der hergestellten und untersuchten Modellwerkstoffe dar.

Für das erste Materialscreening (Abbildung 1) wurden sieben Legierungen (jeweils drei Fe- und FeNi-, sowie eine Ni-Basislegierung) hergestellt. Dabei wurden die Anteile an Refraktärmetallen (Mo, Nb und W) nicht variiert. Die Ni-Modellegierung enthält 20 Gew.-% Cr (in einer Variation) und kein Bor (in beiden Variationen) in Anlehnung an das Referenzmaterial IN 625. Die Fe- und FeNi-Legierungen enthalten Bor und sind zum Teil Cr-frei. Bei den Cr-freien Materialien wurde der Si-Anteil verändert.

Bei den FeNi-Basislegierungen wurde der Ni-Gehalt angepasst, während die anderen Elemente wie Fe, Cr, Nb, Mo, W und B in bestimmten Anteilen (siehe Abbildung 1) verändert wurden.



**Abbildung 1:** Me-(20Cr)-RM-Si-(B) Legierungen des ersten Materialscreenings hergestellt mittels eines Vakuumlichtbogenofens unter Ar-Atmosphäre (a:Me=Fe bzw. FeNi und b:Me=Ni).



**Abbildung 2:** Me-RM-Si-B Legierungen des zweiten Materialscreenings hergestellt mittels einer Induktions-Zentrifugalgussanlage unter Ar-Atmosphäre (Me=Fe bzw. FeNi).

Abbildung 2 zeigt die Modellegierungen des zweiten Materialscreenings. Hierbei wurden ausschließlich chromfreie Fe- und FeNi-Basislegierungen hergestellt und untersucht. Die Anteile an Ni, Nb, W und B wurden konstant gehalten. Variiert wurden hier die Mo- und Si-Gehalte.

### **3.1.4 Probengeometrie**

- „Erstes Materialscreening“: Diese Proben haben die Form eines sitzenden Tropfens, d.h. die Form in der die Schmelze auf dem mit Wasser gekühlten Probenstisch des Lichtbogenschmelzofens erstarrt. Die flache Seite jeder Probe wurde mit 500 Grit SiC-Papier geschliffen. Auf dieser Weise wurde die dünne Oxidschicht entstanden während des Erstarrungsprozesses entfernt und eine reproduzierbare Oberfläche für den korrosiven bzw. abrasiven Angriff geschaffen. Die abgerundete Seite solcher Proben wurde in dem ursprünglichen Zustand gelassen. Anschließend wurden die Proben mit Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, getrocknet und ausgelagert.
- „Zweites Materialscreening“: Diese Proben haben die Geometrie einer runden Scheibe mit einem Durchmesser von etwa 13 mm und eine Dicke zwischen 1,0 und 2,5 mm. Diese Scheiben wurden am DFI, in der mechanischen Werkstatt, aus zylindrischen Ingots mittels Draht-erodieren getrennt. Die Ingots wurden mit einer Induktions-Zentrifugalgussanlage unter Ar-Atmosphäre (wie im 3.1.1 beschrieben) hergestellt. In diesem Fall wurden alle Seiten der Proben mit 500 Grit SiC-Papier geschliffen. Im Anschluss wurden diese Materialien wie im oberen Paragraph behandelt.
- Referenzproben: Im Rahmen des „Ersten Materialscreenings“ wurden sowohl rechteckige (15x10x5 mm<sup>3</sup>), als auch tropfenförmigen Referenzproben verwendet. Hiermit wurde untersucht, ob die Probengeometrie einen Einfluss auf das Ergebnis der kombinierten Korrosions- und Abrasionsversuche (Abschnitt 3.2.1) hat. Die tropfenförmigen Proben wurden mittels Lichtbogenschmelzofen aus rechteckigen Coupons erhalten. Es wurde gezeigt, dass die Probengeometrie keinen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der IN 625 Proben im kombinierten Korrosions-Abrasionsversuch hat. Aus diesem Grund wurden für das „Zweite Materialscreening“ nur rechteckigen Coupons verwendet.

### **3.1.5 Vorbehandlung der Proben**

Wie im Abschnitt 3.1.1 erwähnt, wurden zwei Verfahren zur Herstellung von Vollmaterialproben verwendet. Bei den Proben des s.g. ersten Materialscreenings fand eine vergleichsweise rasche Erstarrung statt, weil diese auf einer mit Wasser gekühlten Cu-Platte hergestellt wurden. Im Anschluss des Herstellungsprozesses, wurden diese Proben ohne eine weitere Vorbehandlung für kombinierte Korrosions- und Abrasionsversuche verwendet. Hiermit wurden das Korrosionsverhalten der Modelllegierungen und der Einfluss von Cr grob erfasst. Die Untersuchungstemperatur war 450°C. Diese Temperatur entspricht der derzeitigen Prozesstemperatur der Biomassenverbrennung.

Im Rahmen des zweiten Materialscreenings wurde eine präzisere Optimierung der Modelllegierungen vorgenommen. Dafür wurden Ingots in einer Cu-Kokille gegossen und aus einzelnen Ingots wurden Proben mit einer bestimmten Zusammensetzung hergestellt. Die Erstarrung fand etwas langsamer als für die Proben hergestellt mittels der Lichtbogenschmelzanlage, radial, von außen nach Innen statt. Um den Einfluss des Gefüge-Zustands auf die Korrosions- bzw. Abrasionsbeständigkeit zu untersuchen, wurde ein Teil der Proben bei 800°C über 10 h in einer Schutzatmosphäre thermisch behandelt. Die Korrosions- bzw. Abrasionsauslagerungen fanden dann bei 550°C statt. Im Anschluss wurde das Verhalten dieser Proben mit dem Verhalten von Proben ohne thermische Alterung verglichen. Die Untersuchungstemperatur wurde in diesem Fall von 450 auf 550°C erhöht. Das geschah in Absprache

mit dem projektbegleitenden Ausschuss. Die Gründe dafür werden später in diesem Bericht erläutert.

### 3.2 Versuche in korrosiven/abrasiven Atmosphären

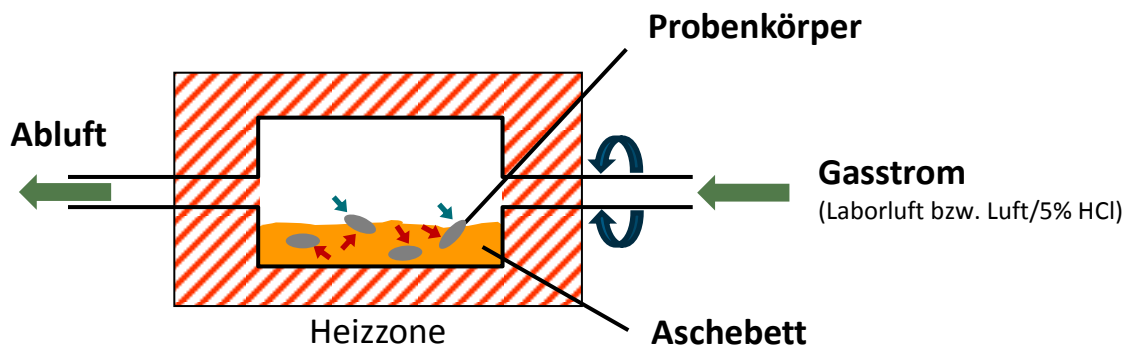
#### 3.2.1 Korrosionsversuche mit zusätzlicher abrasiver Beanspruchung

##### Abrasives Medium

Die abrasive Beanspruchung der Proben wurde im Rahmen von zwei verschiedenen Versuchsaufbauten (Pendeldrehrohrofen und Laborwirbelschicht) durchgeführt, in der die Probe Kontakt zu einer Kesselasche aus einer Biomasseverbrennungsanlage der Firma DanPower GmbH hatte. Die dafür verwendete Biomasse war in diesem Fall Holz. Diese Asche enthält sowohl Chloride bzw. Sulfate, als auch Si bzw. Al-Oxide. Während die ersten zwei Komponenten eine korrosive Wirkung haben, wirken die Oxide, als harte Partikel, eher abrasiv. Weiterhin ist die Anwesenheit von Sulfat in der Asche ein wichtiger Unterschied zu der Umgebung der stationären Korrosionsversuche.

##### Pendeldrehrohrofen

Bei den Pendeldrehrohrversuchen werden die Proben lose in ein mittig bauchiges Gefäß aus Quarzglas gebettet, das mit einer definierten Menge an Kesselasche als korrosiv/abrasiv wirksames Medium gefüllt ist. Probe und Asche stehen in direktem Kontakt. Das Gefäß wird anschließend in eine gleichförmige Pendelbewegung um 320° gesetzt und auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Durch die Pendelbewegung werden sowohl Probe als auch Asche bewegt. Die Aschepartikel reiben an den Proben und es kommt zu einer abrasiven Beanspruchung. Ein gleichzeitig korrosiver Angriff ist durch den direkten Kontakt zwischen Asche und Probenkörper gegeben. Ein schematischer Versuchsaufbau ist in Abbildung 3 gezeigt.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der kombinierten Korrosions-Abrasionsversuche durchgeführt bei der BAM im Pendeldrehrohrofen bei 450°C (für das erste Materialscreening) bzw. 550°C (für das zweite Materialscreening sowie die Versuche in Cl-reicher Atmosphäre). Die Atmosphäre im Reaktor bestand in den Screeningversuchen aus Laborluft, bei den späteren Korrosionsversuchen aus Luft / 5% HCl. Die als abrasive Medium verwendete Cl-reiche Asche wurde von Danpower GmbH zur Verfügung gestellt.

Im Gegensatz zu den unten beschriebenen stationären Korrosionsversuchen wurden die Versuche im Pendeldrehrohrofen im ersten und zweiten Materialscreening in einer Laborluft-Atmosphäre durchgeführt. Da die verwendete Asche als abrasives Medium während der Versuche nicht ergänzt bzw. getauscht wurde, sind die Anteile vor allem an korrosiven Spezies während der Versuchsdauer end-

lich. Berechnungen haben ergeben, dass der durch die Aschenmenge begrenzte Cl-Anteil für jeden Versuch jedoch viel höher als z.B. Fe-Anteil aller gleichzeitig ausgelagerter Proben war.

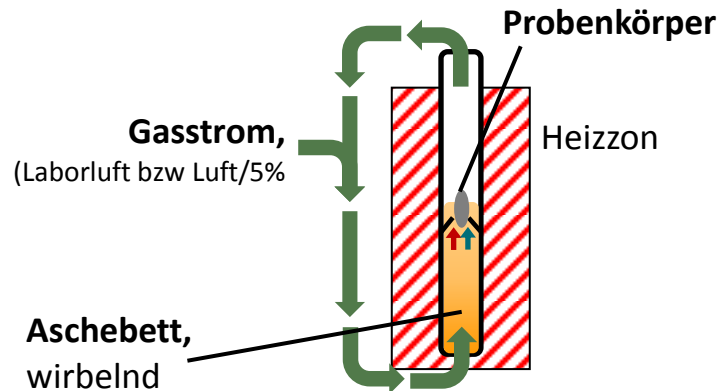
Da bei den neu entwickelten Materialien kein Hinweis bezüglich deren Korrosionsbeständigkeit vorhanden war, lag die Testtemperatur im Rahmen des „Ersten Materialscreenings“ bei 450°C. Dieser Wert entspricht der Temperatur, die derzeit in der Praxis an der Überhitzerrohroberfläche herrscht. Die Leistungsfähigkeit der getesteten Werkstoffe wurde also erst bei 450°C ermittelt. Im Rahmen dieser Versuche war es möglich, die ersten Tendenzen zu den Einflüssen von Si, Cr und Ni auf das Korrosionsverhalten zu identifizieren. Aufgrund der guten Leistung der neu entwickelten Cr-freien Fe- bzw. FeNi-Modellegierungen wurde im „Zweiten Materialscreening“ die Temperatur um 100°C auf 550°C erhöht. Auf diese Weise wurde im weiteren Verlauf des Vorhabens die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Legierungen unter Bedingungen untersucht, die über den derzeit praktisch relevanten Ansprüchen liegen und den Bestrebungen entsprechen, aus Effizienzgründen die Temperaturen am Überhitzer zu erhöhen.

Während der Screeningversuche wurde der Reaktor mit Laborluft gespült, in den späteren Korrosionsversuchen mit Luft und 5% HCl. Dazu wurde der Reaktorraum mit der Reaktionsgasmischung solange mit ca. 3 l/min gespült, bis ein Mehrfaches des Reaktorvolumens ausgetauscht war (ca. 10 min). Anschließend wurde der Reaktor beidseitig verschlossen und die Atmosphäre einmal täglich ausgetauscht. Eine dauerhafte Durchströmung des Reaktors mit 5%HCl/Luft war aus Sicherheitsgründen und aufgrund des hohen Neutralisationsaufwandes für das unverbrauchte HCl-Gas (Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 2-3 l/min) nicht möglich. Die Erhöhung des Wassergehaltes in der Reaktoratmosphäre konnte mit angemessenem Aufwand nicht realisiert werden. Grund dafür ist der durch die Pendelbewegung des Reaktors vorgegebene Aufbau, der eine ausreichende Isolierung der kalten Reaktorbauteile nicht zulässt. Dadurch kommt es vor allem bei geschlossenem Reaktor zur Kondensation des Wassers. In den Wassertropfen wiederum löst sich ein Teil des HCl-Gases. IR-Messungen der Reaktoratmosphäre haben ergeben, dass deren Zusammensetzung über die Versuchsdauer stark schwankt und nicht reproduzierbar ist.

### Laborwirbelschichtanlage

In der Labor-Wirbelschichtanlage befindet sich eine einzelne Probe inmitten eines durch einen von unten in den Quarzreaktor eingeführten Gasstromes aufgewirbelten Aschebettes. Im Unterschied zu den Proben im Pendeldrehrohrofen ist die Probe hier unbeweglich. Die Abrasion erfolgt ausschließlich durch die Bewegung der aufgewirbelten Aschepartikel entlang der Probenoberfläche. Besonders stark beansprucht sind daher die dem Gasstrom zugewandte Fläche sowie die Seiten der Probe. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 4 gezeigt.

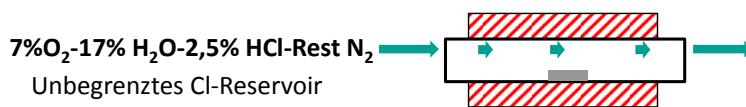
Zur Verwirbelung der Asche sind dauerhaft verhältnismäßig große Gasflüsse erforderlich (Luft: ca. 30 l/min). Bei Verwendung eines Luft-5% HCl-Gemisches ist daher eine Kreislaufführung des Gases unbedingt erforderlich, da der Bedarf an Reaktionsgasmischung und die hohe HCl-Fracht im Abgas die vorhandenen Kapazitäten weit übersteigen würden. Aufgrund der hohen Anforderungen an das dafür benötigte Equipment (korrosionsfest, ausreichende Pumpenleistung) war eine angemessene Lösung im Rahmen des Projektes nicht realisierbar. Die Wirbelschicht wurde daher nur versuchsweise im Rahmen des zweiten Materialscreenings bei 550°C für wenige Proben eingesetzt.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der kombinierten Korrosions-Abrasionsversuchen in der Laborwirbelschicht bei der BAM bei 550°C im Rahmen des zweiten Materialscreenings. Die Verwirbelung des Aschebettes erfolgte mit Laborluft. Die als abrasive Medium verwendete Cl-reiche Asche wurde von Danpower GmbH zur Verfügung gestellt.

### 3.2.2 Statische Korrosionsversuche

Die Anlage besteht aus einem Rohrofen, die mit dem korrosiven Gas (17% H<sub>2</sub>O- 7% O<sub>2</sub>- Rest N<sub>2</sub> für das „Erste Materialscreening“ bzgl. 2,5% HCl-17% H<sub>2</sub>O- 7% O<sub>2</sub>- Rest N<sub>2</sub> für das „Zweite Materialscreening“, Angaben in Vol.-%) durchströmt wird (schematische Darstellung in Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der statischen Korrosionsversuche durchgeführt bei 550° in einer mit HCl- und Wasserdampf-angereicherten Atmosphäre.

Im Vergleich zu den kombinierten Korrosions-Abrasionsversuchen, enthielt die Atmosphäre keine S-reiche Spezies. Korrosive Hauptbestandteile der Atmosphäre waren HCl und Wasserdampf. Diese Umgebung der stationären Versuche stellt die realen Bedingungen aus einer Biomassenverbrennungsanlage dar. Um die angegebene Wasserdampfmenge zu erreichen, wurde das Gas durch eine Nafion-Membran, die mit temperiertem Wasser umströmt wird, geleitet. Der Anteil vom Wasserdampf in Gas wurde durch die Wassertemperatur festgelegt. Ebenfalls im Versuchsaufbau enthalten, war eine Rieselkolonne zur Neutralisation der chlorhaltigen Reaktionsgase bevor diese nach außen evakuiert werden. Weitere Teile der verwendeten Anlage waren es aus Teflon (Schläuche, Ventile, Flanschendeckel etc.) oder Quarzglas (Rohrofen, Rieselkolonne, Kondensationsbehälter am Ausgang des Rohrofens), um den Verschleiß der Anlage unter solchen extremen Bedingungen zu minimieren und die Arbeitssicherheitskriterien im Umgang mit giftigen Gasen zu gewährleisten.

### Stationäre Korrosionsversuche in HCl-freier bzw. wasserdampfreicher Atmosphäre

Aufgrund der umfangreichen Sanierung am DFI standen die Sicherheitsvorrichtungen in dem „Chlor-Labor“ in den ersten 14 Monaten nicht zur Verfügung. Dadurch waren die Versuche in einer mit HCl-angereicherter Atmosphäre erst ab der zweiten Hälfte dieses Vorhabens (d.h. ab dem „Zweiten Materialscreening“) möglich. Weil der Wasserdampf die Korrosionskinetik beschleunigen kann wurden am DFI, im Rahmen des „Ersten Materialscreenings“, Versuche in einer HCl-freien aber wasserdampfreichen Atmosphäre durchgeführt. Parallel dazu wurde die Leistungsfähigkeit der Modellegierungen anhand kombinierter Korrosions- und Abrasionsversuche bei der BAM untersucht. Für die Optimierung der neu entwickelten Materialien wurden sowohl die DFI als auch die BAM Ergebnisse verwendet.

### Stationäre Korrosionsversuche in HCl- und wasserdampfreicher Atmosphäre

Für die HCl-Versuche wurden primär Bulkproben des „Zweiten Materialscreenings“ verwendet. Während eines Experimentes wurden in der Regel mehrere Proben verschiedener Zusammensetzung gleichzeitig behandelt. Während der Cl-Korrosion entstehen hochreaktive flüchtige Spezies, die zur Querkontaminationen und somit zu einer Änderung der Korrosionskinetik führen können. Um Querkontaminationen zu vermeiden, wurden die Proben einzeln in je einem separaten Quarzglasrohr innerhalb des Ofenraums platziert.

Charakteristisch für die stationären Korrosionsversuche ist der sehr hohe HCl-Gehalt der Versuchsatmosphäre, der ein praktisch „unendliches“ Reservoir an hochreaktiven Chloriden für die Korrosion der neu entwickelten Materialien bilden. Die Zusammensetzung der Atmosphäre enthält auch Wasserdampf in einer Menge, die den Bedingungen aus der Praxis entspricht. Wasserdampf hat die Eigenschaft Oxidations-/Korrosionsvorgänge zu beschleunigen. Die Testtemperatur dieser Untersuchungen lag bei 550°C, etwas 100°C höher als die maximale Temperatur an der Überhitzerrohroberfläche in der aktuellen Praxis. Um den zeitlichen Ablauf der Oxidations-/Korrosionskinetik zu erfassen, wurden die verschiedenen Zusammensetzungen über 115, 332 bzw. über mehr als 1000 h untersucht. In jedem Versuch wurde auch eine Referenzprobe mitgetestet.

### **3.2.3 Versuchsbegleitende Charakterisierung der Proben zur Korrosions- bzw. Abrasionsbeständigkeit**

#### Untersuchungen an Proben

Die in Rahmen des Projektes erhaltenen Proben wurden am DFI und an der BAM durch physikalische und chemische Methoden umfangsreich charakterisiert. Schwerpunkte waren die Probenhomogenität, Morphologie der Probenoberfläche, Zusammensetzungen bzw. Phasen der Korrosionsprodukte. Ein weiterer wichtiger Aspekt war der Einfluss von Fe, Ni, Mo und Si auf den Korrosionsmechanismus. Die Modellegierungen enthielten diese Elemente in verschiedenen Anteilen. Im Gegensatz dazu wurden die Anteile an Nb, W und B konstant gehalten und spielen eine sekundäre Rolle bei der Evaluierung der Leistungsfähigkeit der Modellegierungen.

Der Zustand aller Proben wurde mithilfe von Lichtmikroskopie jeweils vor und nach einem Versuch erfasst. An ausgewählten Proben wurde mittels Rasterelektronmikroskopie samt EDX auch die Mor-



phologie der Probenoberfläche charakterisiert. Für die Mehrheit der Analysen wurden die Proben zu Querschliffen metallographisch präpariert. Dabei wurde berücksichtigt, dass die während der Korrosionsauslagerungen in HCl-reichen Atmosphären (d.h. 2,5%HCl- 7%O<sub>2</sub>-17%H<sub>2</sub>O-Rest N<sub>2</sub> am DFI und Cl-reiche Asche und Luft/5% HCl bei der BAM) gebildeten Chloride auch bei Raumtemperatur hochreaktiv sind. Um eine Reaktionen mit der Feuchte der Umgebung nach dem Versuchsende zu vermeiden, wurden die am DFI ausgelagerten Proben direkt nach der Entnahme aus dem Ofen gewogen, mittels eines Lichtmikroskops aufgenommen und anschließend in Harz eingebettet. Die an der BAM im Rahmen des zweiten Materialscreenings ausgelagerten Proben wurden nach dem Wiegen luftdicht mittels eines Vakuuiergeräts verpackt und unmittelbar zum DFI für die anschließende metallographische Präparation verschickt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft die wasserfreie metallographische Präparation der Querschliffe. Die wasserfreie Präparation ist notwendig, um ggf. gebildete Chloride nicht auszuwaschen und ist mit erheblichem Aufwand verbunden, für die gegebene Aufgabenstellung jedoch unumgänglich. Am DFI konnte die Präparationsmethode im Rahmen der bisherigen Projekte optimiert werden, so dass die Untersuchungen mit der notwendigen Präzision und Reproduzierbarkeit durchgeführt werden können. Um eine Reaktion der Querschliffe mit der Feuchte aus der Umgebung zu vermeiden, erfolgte das Schleifen und Polieren der Proben unmittelbar vor den Elektronenstrahlmikrosondenanalyse-Untersuchungen. Die Handhabung der an de BAM im Pendelrohröfen in Luft/5%HCl erhaltenen Proben erwies sich allerdings als schwierig. Hier sind die Gehalte an reaktiven Chloriden so hoch, dass selbst nach Einbetten in Harz während und nach der wasserfreien Präparation sekundäre Korrosion an den angeschliffenen Proben auftreten.

Die Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA) war, im Rahmen dieses Vorhabens, die meist verwendete Methode für die Ermittlung der auftretenden Korrosionsmechanismen. ESMA-Elementverteilungsbilder und -Linescans geben Aufschluss über Gefüge, Verarmungs- oder Umwandlungsvorgänge. Hiermit konnten wichtige Indizien zu den Korrosionsprodukten und die Elementverteilung bzw. der Konzentrationsverlauf der entscheidenden Elemente (Ni, Cr, RM, Si) erhalten werden. Zusätzlich zu den Elementverteilungsbildern stehen zu allen untersuchten Bereichen entsprechende Materialkontrastaufnahmen (im Text auch BSE-Aufnahmen genannt) zur Verfügung. Diese werden durch das Auffangen der Rückstreuелектronen erzeugt. Die Rückstreuелектronenausbeute korreliert mit der Masse der streuenden Elemente. Auf diesen Bildern werden verschiedenen Elementen verschiedene Grautöne zugeordnet. Die leichtesten Elemente erscheinen in schwarz, während die schwersten in Weiß. Mittels dieser Analysemethoden werden quantitative Aussagen über den Schädigungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit und den Versuchsbedingungen ermöglicht.

Röntgendiffraktometrie wurde vor allem in der Anfangsphase des Vorhabens (im ersten Materialscreening) eingesetzt, um Phasen in den neuartigen, im Rahmen des Vorhabens hergestellten Vollmaterialien zu identifizieren.

#### Untersuchungen zur verwendeten Asche

Für die Versuche mit gleichzeitiger korrosiver und abrasiver Beanspruchung wurde als abrasives Medium eine Kesselasche verwendet, die aus der Verbrennung von Holzhackschnitzeln / Altholz stammt und durch die Fa. Danpower zur Verfügung gestellt wurde. Die Asche ist nicht vollständig ausoxidiert

und enthält noch geringe Mengen an unverbrannten Holzresten. Vor Verwendung im Pendelrohrreaktor wurde die Asche daher bei 900°C im Luftstrom behandelt. Die chemische Zusammensetzung der Asche wurde nach Totalaufschluss mittels ICP-OES bestimmt. Die Ermittlung der Chloridgehalte erfolgte mittels Ionenchromatographie.

### **3.2.4 Versuchsbegleitende mechanisch-physikalische Probencharakterisierung**

Für die Analyse des thermischen Verhaltens sowohl der Asche als auch der neu entwickelten Legierungen wurde die Differentialthermoanalyse als Standardmethode eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgten in Luft bzw. Argon in Korundtiegeln. Die Aufheizrate betrug 10K/min. Maximal erreichbare Temperatur beträgt 1500°C

Die Projektlaufzeit wurde in der „Antrag auf Genehmigung“-Phase um 6PM pro Forschungsstelle verkürzt. Aufgrund dessen wurden die Durchführung der Härtemessungen bzw. der thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem geringeren Umfang als ursprünglich vorgesehen durchgeführt. Im Laufe des Vorhabens war eine umfangreiche Arbeit zur Legierungsentwicklung notwendig, um den Beitrag von Si, Mo bzw. Ni zu den beobachteten Korrosionsmechanismen erklären und reproduzieren zu können. Auch die Diskussion der möglichen Synergieeffekte zwischen Fe, Ni, Si, Mo und B war nur dadurch möglich, dass die Legierungsentwicklung im dargestellten Umfang durchgeführt wurde.

## **4 Ergebnisse und Diskussion**

Im Fall der Korrosion findet durch Reaktion mit den Verbrennungsprodukten einen Werkstoffangriff statt. In Folge dessen sind sowohl Materialverluste (z.B. Abführung von neu gebildeten Phasen mit der Abluft, periodisches abplatzen von neu gebildeten Schichten), als auch eine Chemische-/Gefügeänderung des Bulks möglich. Bei ausschließlicher Abrasion lässt sich der Werkstoffangriff als mechanischer Abtrag der Oberfläche beschreiben. Dieser führt zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der exponierten Oberflächen und einer Störung der chemischen Gleichgewichtszustände. Im Fall der Biomasseverbrennung findet in der Praxis ein kombinierter korrosiver und abrasiver Angriff auf die Bauteile statt. Eine Aufräumung der Werkstoffoberfläche durch Abrasion kann zur Aktivierung chemischer Angriffe führen und somit eine „abrasionsbeschleunigte Korrosion“ verursachen. Alternativ kann die Abrasion auch die Zerstörung von passivierend wirkenden (Oxid-) Schichten hervorrufen.

### **4.1 Voruntersuchungen**

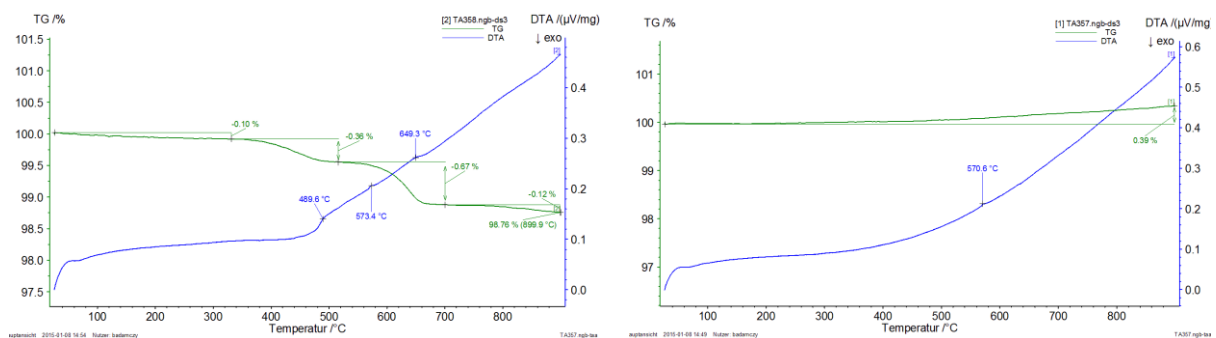
#### **4.1.1 Analyse der Asche**

Die als abrasives Medium verwendete Biomassekesselasche enthält als Hauptkomponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das  $\text{SiO}_2$  liegt als Quarz bzw. silicatisch gebunden vor. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der Asche dargestellt.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung der für die Versuche mit zusätzlicher abrasiver Beanspruchung verwendeten Biomasse-Kesselasche nach Totalaufschluss und ICP-OES-Analyse. Angaben in Masse-%.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MnO	ZnO
4,96	10,99	1,64	35,07	1,51	2,28	1,04	2,33	7,18	0,13	0,07	0,22	0,77
Chlorid	SrO	ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	PbO	SnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,5	0,05	0,02	0,0015	0,0014	0,0242	0,0776	0,0079	0,0089	0,0013	0,0013	0,0023	0,0164

Das thermische Verhalten der Asche wurde durch Differentialthermoanalyse sowohl im relevanten Luftstrom als auch unter inerten Bedingungen in Ar-Atmosphäre untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt. Unter Luftatmosphäre tritt ein geringer zweistufiger Masseverlust von ca. 1,3% gesamt im Temperaturbereich zwischen 350 und 650°C auf, der auf die endgültige Oxidation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O der unverbrannten Holzpartikel zurückgeführt werden kann. Der in beiden Atmosphären erkennbare endotherme Peak in der DTA-Kurve (blaue Linie) bei 570°C bzw. 573°C geht auf die Phasenumwandlung von Quarz in Hochquarz zurück. Andere signifikante Änderungen, wie z.B. Schmelzvorgänge, sind nicht zu erkennen.

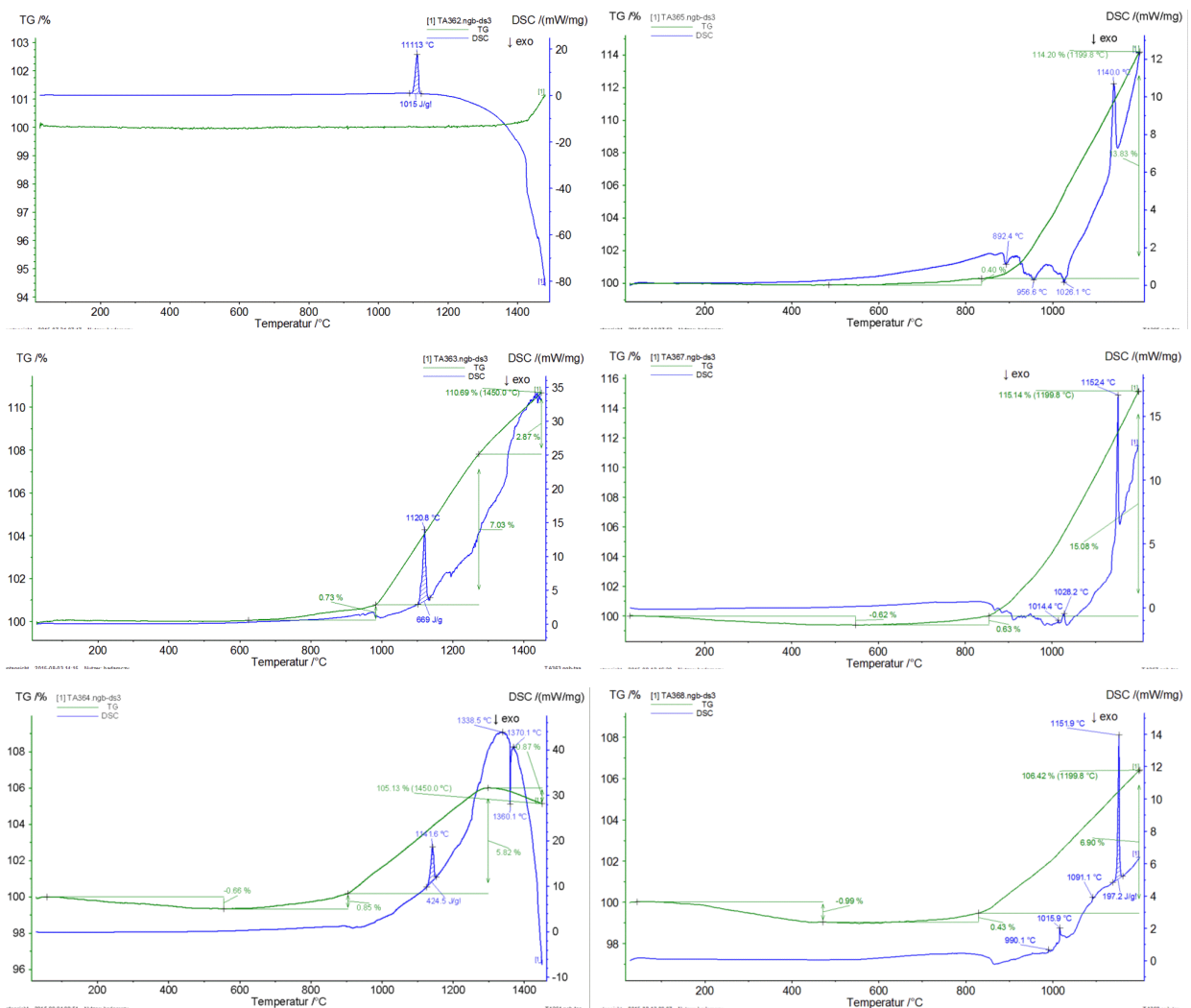


**Abbildung 6:** Differentialthermoanalyse für die verwendete Biomassekesselasche, links in Luft, rechts in Argon.

#### 4.1.2 Thermisches Verhalten der Legierungen

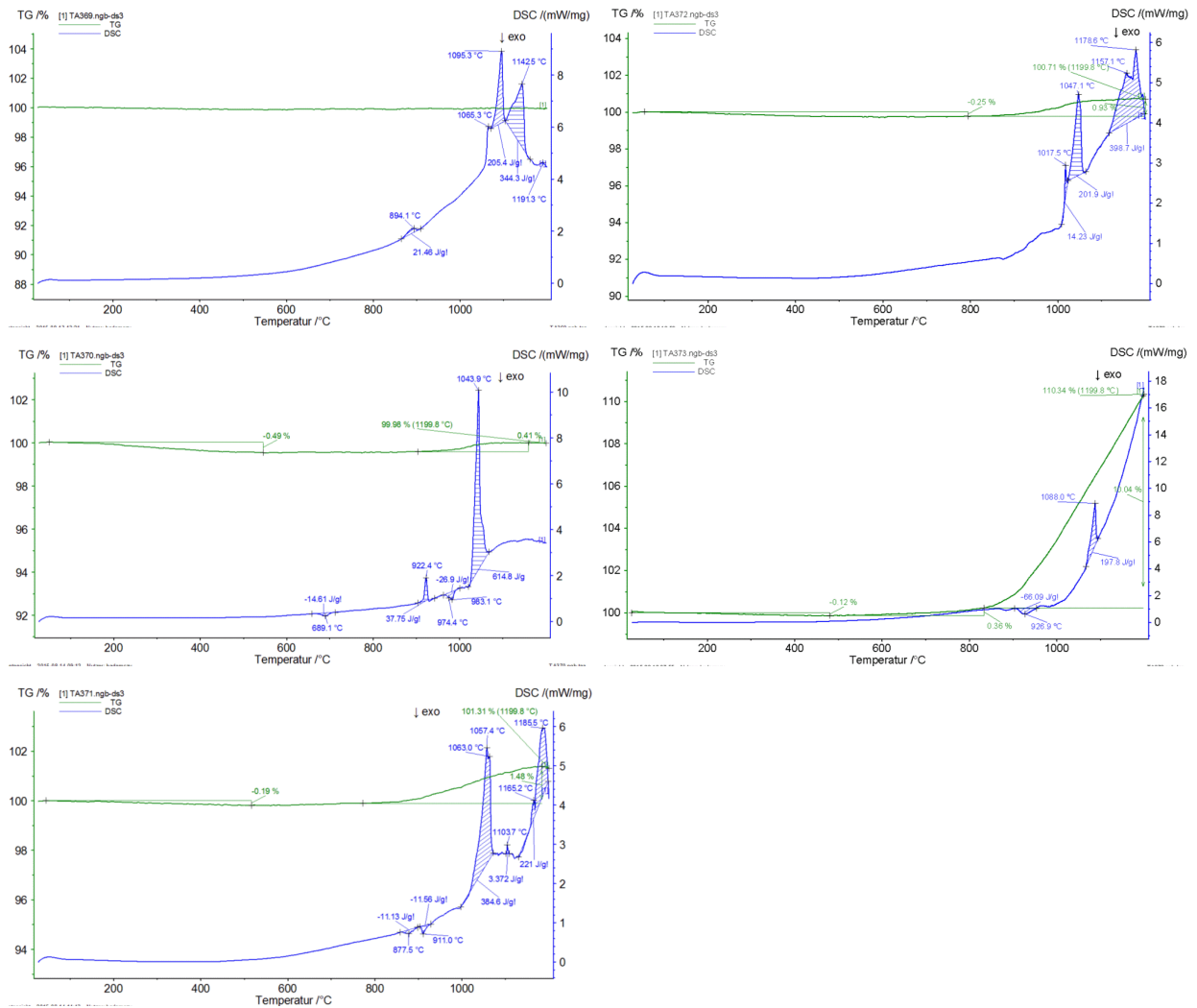
Das thermische Verhalten der neu entwickelten Legierungen wurde mit der Differentialthermoanalyse untersucht. Ziel war hierbei vor allem die Erkennung eventueller Phasenübergänge sowie ev. des Schmelzpunktes der Legierungen. Treten Phasenübergänge im relevanten Temperaturbereich bis ca. 600°C auf, kann das die Verwendbarkeit der Legierungen als Schutzschicht erheblich einschränken. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 7 für die Fe-Basislegierungen und in Abbildung 8 für die FeNi-Basislegierungen dargestellt.

Sowohl die Fe- als auch die FeNi-Legierungen zeigen Phasenübergänge erst bei Temperaturen >1000°C. Mittels Mehrfachuntersuchungen wurden diese Phasenübergänge als reversibel erkannt. Die Fe-Basislegierungen haben Schmelzbereiche zwischen 1340°C bis > 1500°C. Je höher der Si-Gehalt der Legierung ist, desto höher ist der Schmelzpunkt. Auffällig ist die Massezunahme ab ca. 1000°C, die bis zu 15% betragen kann. Diese wird auf eine Oxidation zurückgeführt, die durch den geringen O<sub>2</sub>-Partialdruck im Argon (2 ppm) verursacht wird. Die dabei gebildeten Oxide reagieren bei höheren Temperaturen merklich mit den Korundtiegeln.



**Abbildung 7:** Differentialthermoanalysen für die Legierungen FeNb<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>W<sub>2</sub>B<sub>2</sub> mit 15, 9 und 6 Si (links oben, Mitte, unten), die Legierungen FeNb<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>W<sub>2</sub>B<sub>2</sub> mit 6 und 3 Si (rechts oben, Mitte) und FeNb<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>W<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (rechts unten) in Argon

In den FeNi-Legierungen (Abbildung 8) liegen die Schmelzpunkte zwischen 1200 – 1370°C. Es sind deutlich mehrere konkrete Schmelzpunkte zu erkennen, die durch wiederholtes Aufschmelzen und Erstarren zusammengeführt werden können. Dies spricht für das Vorliegen segregierter Bereiche mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Schmelzpunkten, die durch wiederholtes Schmelzen homogenisiert werden können. Gegenüber dem geringen O<sub>2</sub>-Partialdruck zeigen sich die FeNi-Legierungen wesentlich stabiler. Die Massenzunahme durch Oxidation beträgt <1%. Eine Ausnahme stellt hier die Zusammensetzung mit 4 Mo und 3 Si dar, die sich ähnlich wie die reinen Fe-Legierungen verhält und eine Massezunahme von ca. 10% aufweist. Tendenziell ist bei den FeNi-Legierungen eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit mit steigendem Si-Gehalt zu erkennen.



**Abbildung 8:** Differentialthermoanalysen für die Legierungen FeNi<sub>29</sub>Nb<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>W<sub>2</sub>B<sub>2</sub> mit 15, 9 und 6 Si (links oben, Mitte, unten) und die Legierungen FeNi<sub>30</sub>Nb<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>W<sub>2</sub>B<sub>2</sub> mit 6 und 3 Si (rechts oben, Mitte).

## 4.2 Erstes Materialscreening: Kombinierten Korrosions-Abrasionsversuche

### 4.2.1 Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Werkstoffe

#### Allgemeine Ergebnisse zum Verhalten der untersuchten Proben

Neben dem Referenzwerkstoff wurden im Rahmen dieses ersten Materialscreenings acht neu Modelllegierungen untersucht. Die Leistungsfähigkeit gegenüber Cl-Korrosion wurde mittels Pendeldrehrohrverfahren bei der BAM untersucht. Zusätzlich zum korrosiven Angriff wurden hier die Proben einem abrasiven Angriff ausgesetzt. Dies geschah durch deren Bewegung in Cl-reicher Asche über die gesamte Dauer der Auslagerung. Dabei waren eventuelle Abplatzungen bzw. der Abrieb der Korrosionsschicht nicht quantifizierbar, weil diese mit der Asche vermischt wurden. Weiterhin war deren Umfang im Vergleich zur Aschenmenge zu geringfügig, um nachgewiesen zu werden. Aus diesem Grund wurde auf quantitative Angaben zur Massenänderungen pro Einheitsfläche verzichtet. Generell gilt, dass eine positive Massenänderung (für diese Versuche: Masse nach dem Versuch abzüglich der Masse vor dem Versuch) dadurch verursacht wird, dass die Korrosion überwiegt. In diesem Fall sind die durch Korrosion gebildeten Schichten verhältnismäßig dick, werden jedoch durch interne

Spannungen bzw. durch die Abrasion noch nicht abgetragen. Eine negative Massenänderung der Probe nach dem Versuch entspricht dagegen einer dominierenden Abrasion. Demzufolge werden die gebildeten Korrosionsschichten sukzessive abgetragen bzw. neu gebildet, so dass die Massenänderung nach dem Versuch negativ ausfällt. Diese Interpretation der Massenänderung im kombinierten Korrosions-Abrasionsversuch beruht auf [11]. Tabelle 2 zeigt die Entwicklung der Massenänderung (im Sinne der oben beschriebenen Kriterien) für alle im Rahmen des ersten Materialscreenings untersuchten Legierungen.

**Tabelle 2:** Qualitative Änderung der Probenmasse nach Korrosions-Abrasionsversuchen an der BAM in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung und Auslagerungsdauer. Die Versuche wurden im Pendeldrehrohr bei 450°C in Laborluft durchgeführt. Die Proben wurden während der Auslagerung in einer Cl-reichen Biomasseasche (Danpower) bewegt. Hier sind Ergebnisse von Proben mit einer tropfenförmigen Geometrie zusammengefasst.

Legierungszusammensetzung (Gew.-%)	Massenänderung abh. von Auslagerungsdauer			Bemerkungen
	160-168 (h)	330 (h)	600 (h)	
Fe-2Nb-2Mo-2W-15Si-2B	>0	>0		Fe-Basis
Fe-2Nb-2Mo-2W -20Cr-3Si-2B	>0	<0		
Fe-30Ni-2Nb-2Mo-2W -3Si-2B			>0	
Fe-30Ni-2Nb-2Mo-2W -15Si-2B		>0	>0	FeNi-Basis
Fe-30Ni-2Nb-2Mo-2W -20Cr-3Si-2B	>0	<0		
Ni-2Nb-2Mo-2W -3Si			<0	Ni-Basis Kein B
Ni-2Nb-2Mo-2W -20Cr-3Si	<0			
IN 625	<0		<0	Referenz

Um die Beständigkeit der Proben evaluieren zu können, wurden die Dauer der Versuche bis zu 600 h variiert. Die neuen Cr-freien Fe- und FeNi-Legierungen weisen auch nach 600 h kombinierten Korrosions-Abrasionsangriff, unabhängig von dem Si-Anteil (siehe FeNi-Basis mit 3 bzw. 15 Gew.-% in Tabelle 1), eine positive Massenänderung auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die gebildeten Schichten durch Abrasion nicht komplett entfernt werden. Somit blieben Massenänderungen dieser Proben positiv.

Im Gegensatz dazu weisen sowohl die Cr-reichen Fe-, FeNi- und Ni-Basislegierungen als auch das Referenzmaterial IN 625 (auch eine Ni-Basislegierung) eine negative Massenänderung auf. Bei den Ni-Basislegierungen wurde dieses Verhalten bereits nach 160-168 h Auslagerung beobachtet. Bei den neu entwickelten Cr-reichen Fe- und FeNi-Materialien geschieht dies erst nach längeren Tests (d.h. über 330 h). Dieses Verhalten kann auf den rein abrasiven Werkstoffabtrag zurückgeführt werden. In diesem Fall dominiert die Abrasion.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass beide Ni-Basis Modelllegierungen eine negative Massenänderung zeigen und zwar unabhängig davon, ob Cr enthalten ist oder nicht. Eine Erklärung dieses Verhaltens beruht auf der verhältnismäßig geringen Abrasionsbeständigkeit der gebildeten Korrosionsschichten. Demzufolge führen Elemente wie Ni und Cr zur Bildung dünnerer Korrosionsschichten.

Durch den abrasiven Angriff werden diese Schichten stark beschädigt bzw. sogar komplett entfernt. Somit liegt die Werkstoffoberfläche frei und steht der beschleunigten Korrosion bzw. weiteren Reaktionen (mit Bildung von Korrosionsprodukten) zur Verfügung. In diesem Fall dominiert die Abrasion. Am Ende des Versuches wurde also eine negative Massenänderung festgestellt. Diese Entwicklung gilt auch für das Referenzmaterial IN 625 und zwar unabhängig von der Probengeometrie. Hierfür wurden sowohl rechteckige Coupons als auch tropfenförmige Proben mitbehandelt. Für beiden Geometrien wurde eine negative Massenänderung gemessen. Ein signifikanter Einfluss der Probengeometrie auf die Abrasion wurde somit im angewendete Verfahren nicht festgestellt.

Bei der Betrachtung der quantitativen Massenänderungswerte lässt sich trotz Ihrer Ungenauigkeit erkennen, dass die Massenzunahme der Fe- bzw. FeNi-Basis Modellegierungen mit steigendem Si-Gehalt abnimmt. Dieser Aspekt wurde im Rahmen des zweiten Materialscreenings an Proben mit einer optimierten Geometrie näher untersucht.

An den Legierungen sind optisch keine oder kaum Abrasionsspuren zu erkennen. Sichtbare Abrasionsspuren wurden dagegen an allen Referenzproben (IN 625) beobachtet (siehe Abbildung 9). Dies liegt zum Teil an dem Pendeldrehrohrverfahren und zum Teil an der rechteckigen Geometrie der Probe. Alle anderen Proben hatten eine abgerundete Tropfenform und waren auch deutlich kleiner. Für das zweite Materialscreening wurden couponartigen Proben hergestellt, um die Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern.

Weiterhin wurden sowohl weder Agglomerationen der Asche noch die Bildung von Anbackungen auf den Proben beobachtet. Genauere Kenntnisse über die Art des Angriffs, die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte und deren Verteilung wurden nach der metallographischen Präparation der Querschliffe erhalten.

#### **4.2.2 Morphologie der Korrosionsschicht**

Wie in Abbildung 9 sichtbar, war der kombinierte Angriff von Korrosion und Abrasion vorwiegend am Probenrand sichtbar. Dieses Merkmal ist bedingt durch das Pendeldrehrohrverfahren (d.h. die Probe wird durch die Rotation des Ofenreaktors in Asche bewegt) vor allem für Legierungen, die dünne nicht abrasionsbeständige Korrosionsschichten bilden, wie im Fall von IN 625. Die darauf gebildete Korrosionsschicht besteht hauptsächlich aus Cr-Oxid, lokal auch FeCr-Spinell (ESMA-Elementverteilungsbilder, hier nicht gezeigt).

Bezüglich der auftretenden Korrosionsmechanismen bei den Modellegierungen lässt sich folgendes sagen: Obwohl die in der Asche enthaltene Cl-Menge als geringfügig eingestuft wurde, ist vor allem an neu entwickelten Legierungen mit wenig Si ein deutlich stärkerer Korrosionsangriff im Querschliff (Nachweis von Cl mittels ESMA) zu beobachten. Abbildung 10 zeigt Beispiele für Korrosionsschichten, die sich nach 168 h Auslagerung bei 450°C im Pendeldrehrohrföfen gebildet haben. Die „+“ Zeichen markieren die positive Massenänderung (d.h. Masse nach dem Versuch höher als die Masse vor dem Versuch). Dargestellt sind REM-Bilder aufgenommen in Materialkontrastmodus (d.h. je schwerer ein Element ist, desto heller erscheint er im BSE-Bild). Die weiße Phase stellt die Refraktärmetalboriden dar, die hellgraue Phase die Matrix aus Fe und Si (für Fe-Basislegierungen) und Fe-Ni-Si (für FeNi-Basislegierungen). Die dunkelgraue Phase steht hauptsächlich für Fe-Oxid. Die Korrosionsschichten bestehen hauptsächlich aus einer äußeren verhältnismäßig dicken Fe-Oxidschicht. Andere Oxide (z.B.

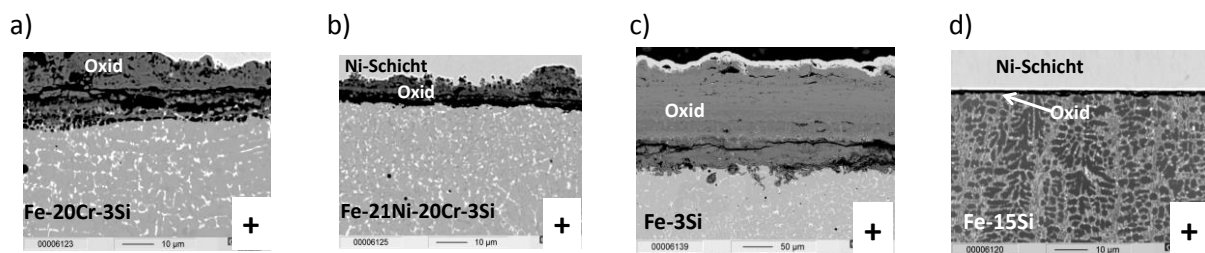
Si-Oxid) und Chloride befinden sich eher an der Grenze zum Substrat. Durch das bei den XRD-Messungen eingesetzte Reflexionsverfahren konnten nur die Fe-Oxide zuverlässig identifiziert werden. Andere Oxide bzw. Chloride waren nicht identifizierbar, weil die Intensität der Signale zu niedrig war. Komplementäre ESMA-Analysen gaben jedoch Hinweise über die Zusammensetzung der Schichten.



hier noch ESMA von der Schicht

**Abbildung 9:** Lichtmikroskopische Aufnahme der einer rechteckigen Probe aus IN 625 ausgelagert für 168 h bei 450°C. Aufnahme im Querschliff. Vor dem Versuch betrug der mit Pfeil markierter Winkel 90°.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wirkt sich ein erhöhter Si-Anteil positiv auf die Legierungsbeständigkeit aus. Eine Verringerung der Dicke der Oxidschicht ist auch bei Zulegierung von Cr und Ni feststellbar. Der Einfluss ist weniger stark als beim Si und ist nach ersten Hinweisen eher auf Ni als auf Cr zurückzuführen (Abbildung 10 a bis d).



**Abbildung 10 a bis d:** BSE-Aufnahmen für unterschiedliche Modellegierungen nach einer 168 h Behandlung in Pendeldrehrohren in einer Laborluftatmosphäre und unter Verwendung von Asche aus Holzverbrennung (Danpower GmbH). Die „+“ Zeichen steht für eine positive Massenänderung nach dem Pendeldrehrohrversuch. Weitere Elemente wie Nb, W, Mo und B sind in allen gezeigten Modellegierungen enthalten und deshalb nicht erwähnt in der Zusammensetzung.

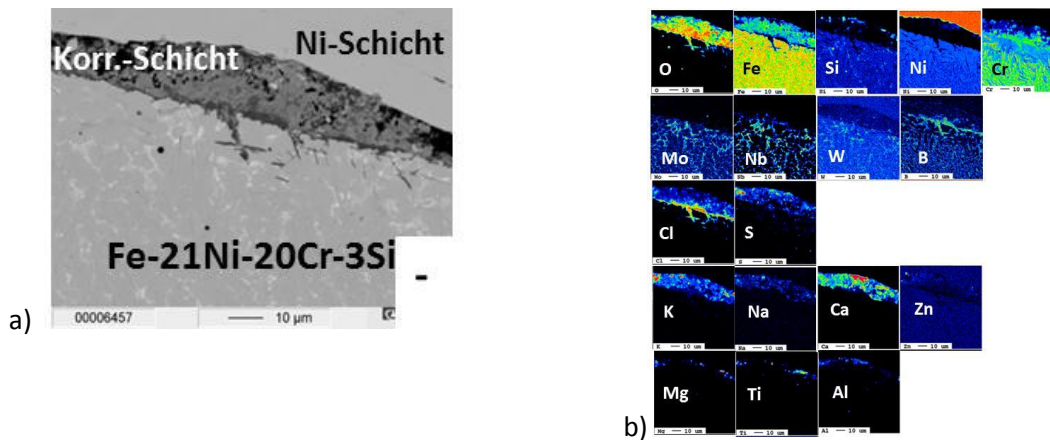
Weiterhin zeigt die Analyse der auf Fe-21Ni-20Cr-2Mo-2Nb-2W-2B-3Si gebildeten Korrosionsschicht, dass die Kombination aus Cr und B anfällig gegenüber Cl-Korrosion ist. Abbildung 11 stellt eine BSE-Aufnahme dieser Schicht (a) samt relevanten ESMA-Elementverteilungsbildern (b) nach 330 h Auslagerung im Pendeldrehrohr bei 450°C dar.

An der ESMA-Elementverteilung sieht man folgendes:

- Die Korrosionsschicht besteht vorwiegend aus einem Fe-Cr-Spinell.
- Die Refraktärmetalle bleiben eher im Substrat und haben die gleiche räumliche Verteilung (gut sichtbar für Nb und Mo).
- Während S eher im oberen Bereich der Korrosionsschicht gemessen wurde, ist Cl zusammen mit Cr, B und O an dem Übergang Schicht/Substrat zu finden. In diesem Bereich ist auch eine Fe-Verarmung zu verzeichnen. Unter diesem Bereich ist eine Cr-Verarmung, verursacht durch die Bildung des Spinells, sichtbar.



- K, Na und Ca sind die Aschenelemente, die in der Korrosionsschicht zu finden sind. Mg, Ti und Al sind eher auf der Korrosionsschicht lokalisiert. Die Elementverteilungsbilder zeigen keinen Hinweis zur Bildung von  $ZnCl_2$  (Phase mit einem niedrigen Schmelzpunkt).



**Abbildung 11:** Morphologie der Korrosionsschicht gebildet auf Fe-21Ni-20Cr-2Mo-2Nb-2W-2B-3Si nach 330 h bei 450°C im kombinierten Korrosions-Abrasionsversuch (Abschnitt 3.2.1). a) BSE-Bild der untersuchten Stelle, Minus bedeutet, dass die Probe einen Massenverlust erlitten hat. b) ESMA-Elementverteilungsbilder für die Legierungselemente (Fe, Ni, Cr, Refraktärmetalle, B) bzw. für Elementen (O, Cl, S, K, Ca, Zn, Mg, Ti, Al) aus der Asche und Ofenatmosphäre.

Die Überlappung von Cr, B, O und Cl kann einen Hinweis über die Interaktion von Cr mit B während der Cl-Korrosion sein. Dieses Verhalten wurde jedoch nicht weiter erforscht, weil alle untersuchten Cr-haltigen Modellegierungen auch eine geringe Abrasionsbeständigkeit aufwiesen. Demzufolge wurden im weiteren Verlauf des Vorhabens (d.h. zweites Materialscreening) Cr-freie Modellegierungen entwickelt.

#### 4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der ersten Materialscreenings

Die unten dargestellten Ergebnisse wurden in Zusammenhang mit Auslagerungen im Pendeldrehrohr bei der BAM erhalten. Die Temperatur war 450°C. Die Dauer der Versuche wurde zwischen 160 und 600 h variiert. Die allgemeine Versuchsatmosphäre war Laborluft. Als korrosives bzw. abrasives Medium wurde Kesselasche aus der Holzverbrennung (auch Altholz) von der Firma Danpower verwendet. Ziel dieser Versuche war es, das Verhalten der neu entwickelten Legierungen zu erfassen und den Einfluss relevanter Elemente wie Ni, Cr, Si, Mo, Nb, W und B auf den Degradationsmechanismus zu dokumentieren. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Trotz des geringen Cl-Anteils der Asche wurde in den Elementverteilungsbildern der stark oxidierten Proben Cl eindeutig bestimmt.
- Eine Verringerung der Dicke der Oxidschicht ist auch bei Zulegierung von Cr und Ni feststellbar. Der Einfluss ist weniger stark als beim Si und ist nach ersten Hinweisen eher auf Ni als auf Cr zurückzuführen (Abbildung 10a vs. Abbildung 10b).
- Bei den Fe-Basislegierungen hat der Gehalt an Si einen direkten Einfluss auf die Dicke der Oxidschicht: Höhere Si-Anteile bewirken tendenziell eine signifikant dünnere Oxidschicht. Bezüglich der Morphologie der Korrosionsschicht wurde beobachtet, dass mit steigendem Si-Gehalt die Entwicklung einer äußeren Fe-Oxidschicht gefolgt von einer an Fe verarmten, an Refraktärmetallboriden und Si jedoch angereicherten Zone (Abbildung 10c) durch die Bildung einer Si-Oxidschicht (Abbildung 10d) ersetzt wird.

- Sehr dünne Oxidschichten (d.h. im einstelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich) bilden auch die Ni-basierten Modellegierungen sowie der Referenzwerkstoff.
- Das Zulegieren von Cr führt zu einer geringeren Abrasionsbeständigkeit der neu entwickelten Werkstoffe. Dies führt zu einer Anreicherung von vor allem Cr und Ni in der Asche, was in der Praxis im Hinblick auf die Weiterverwendung der Asche negativ zu bewerten ist.

### **4.3 Zweites Materialscreening**

Im ersten Materialscreening zeigten alle Cr-haltigen Modellegierungen eine vergleichsweise schlechtere Abrasionsbeständigkeit. Aus diesem Grund wurden für das zweite Materialscreening nur Cr-freie neue Materialien entwickelt und untersucht (Abbildung 2). Weiterhin wurde gezeigt, dass Ni-Modellegierungen vergleichsmäßig weniger beständig als die Fe- bzw. FeNi-Modellegierungen sind. In Folge dessen wurde auch die Weiterentwicklung der Ni-Modellegierungen eingestellt. Somit wurden im Rahmen des zweiten Materialscreenings nur Werkstoffe auf einer kostengünstigen Fe- bzw. Fe<sub>30</sub>Ni-Basis (Angaben in Gew.-%) weiterentwickelt.

#### **4.3.1 Korrosionsmechanismen-relevante Herstellungsmerkmale der Proben**

Wie bereits erwähnt, hatten diese Proben die Geometrie einer runden Scheibe. Die Scheiben wurden aus zylindrischen Ingots mittels Drahterosion geschnitten. Bedingt durch das Gussverfahren konnte nicht verhindert werden, dass die Proben Gusslunker bzw. Risse aufweisen (siehe Abbildung 11a). Generell korreliert die Anfälligkeit der Rissbildung mit der Sprödigkeit der neu hergestellten Materialien. Umso höher der Si-Anteil desto spröder sind die Legierungen. Die Zugabe von 30 Gew.-% Ni reduziert wiederum diese Anfälligkeit. Die offenen Risse und Gusslunker führen auch zu einer höheren Oberfläche. Hiermit tragen sie zu Erhöhung der Gesamtmasse der Probe aufgrund von Korrosion bei. Jedoch ist deren Beitrag zur gesamten Probenfläche nicht quantifizierbar. Dies bedeutet, dass der Wert für die Massenänderung pro Quadratzentimeter als Folge der Korrosion, durch die Anwesenheit der Risse oder Gusslunker, in einer nicht quantifizierbaren Weise beeinflusst wird. Dieser Aspekt wird bei der Interpretation der Korrosionsergebnisse aus den stationären Korrosionsexperimenten berücksichtigt. Im Fall der kombinierten Korrosions- und Abrasionsauslagerungen ist die Massenänderung sowie so nicht Aussagekräftig, weil die Abrasion das Abplatzen von Korrosionsschichten verstärkt. Diese abgeplatzten Stücke werden durch die Rotation des Ofens mit der umgebenden Asche vermengt und können somit nicht berücksichtigt werden.

Weiterhin führt der verfahrenscharakteristische Abkühlungsprozess zu Unterschieden in der Feinheit des Gefüges im Randbereich und im mittleren Bereich einer Probe (Abbildung 11b und Abbildung 11c).

Generell lässt sich sagen, dass das Erscheinungsbild der Gefüge, den Legierungen aus dem ersten Materialscreening ähnlich ist: primär Fe-Si- bzw. Fe-Ni-Si-Matrix mit B-reichen, klar abgegrenzten RM-Ausscheidungen. Si-reiche RM-Ausscheidungen konnten mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden nicht nachgewiesen werden. Die weißen Phasen im Materialkontrast der REM-Bilder stellen die Refraktärmetallboride dar.

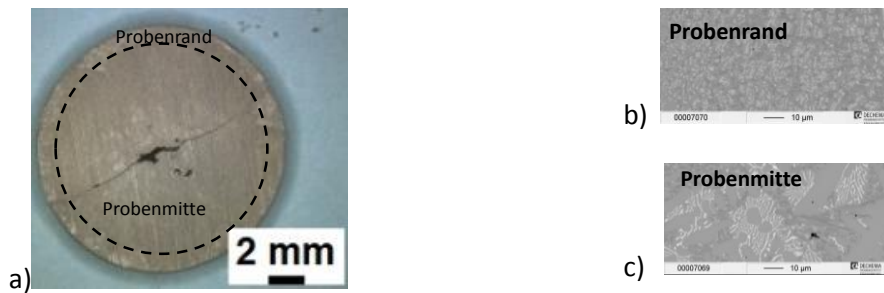


Abbildung 12: a) Stereolupe-Aufnahme einer Fe-2Nb2W2B-2Mo-9Si (Gew.-%) Probe, die einem Querriss bzw. einen Gusslunker beispielweise darstellt. Der gestrichelte Kreis zeigt eine fiktive Aufteilung der Probe in zwei unterschiedliche Zonen: Rand und Mitte. Diese zwei Zonen unterscheiden sich in Gefüge-Feinheit, wie in den Materialkontrast REM-Aufnahmen b) und c) dargestellt.

Bezüglich der Unterschiede in der Gefügeverteilung, dargestellt in der Abbildung 12b und Abbildung 12c, müssen bei der Interpretation der Ergebnisse folgende Aspekte berücksichtigt werden:

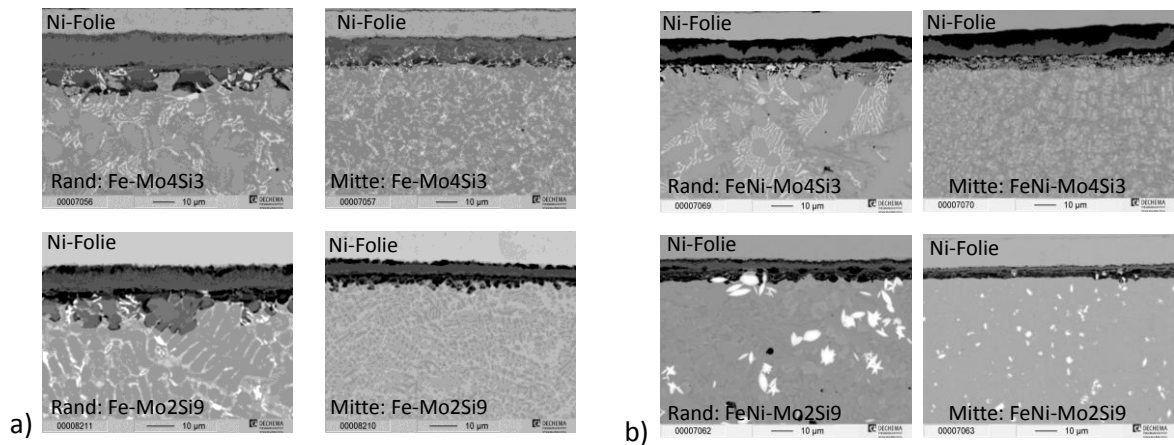
- Feineres Gefüge ist im Vergleich zu größerem Gefüge, durch einen erhöhten Korngrenzenanteil charakterisiert. Entlang dessen kann ein erhöhter Transport der beteiligten Spezies stattfinden. Wenn die Phasenverteilung sich während der Auslagerungen ändert, kann sich dies auch auf die Morphologie der gebildeten Korrosionsschichten auswirken.

Diese beiden Aspekte werden in den folgenden Abschnitten (4.3.2 und 4.2.3) diskutiert.

#### **4.3.2 Einfluss der Gefügeverteilung auf die Morphologie der Korrosionsschichten**

Um den ersten Aspekt zu untersuchen wurde für alle neuen Legierungen die Korrosionsschichtmorphologie am Probenrand und in der Probenmitte nach stationären Korrosionsversuchen untersucht. Bei diesen Untersuchungen liegen die Proben im Ofenrohr und werden über die ganze Versuchsdauer von der aggressiven Atmosphäre umströmt. Die kombinierten Korrosions- und Abrasionsversuchen wären dafür nicht geeignet, weil aufgrund des angewendeten Verfahrens die Abrasion am Rande der Proben stärker als in der Mitte der Proben ausfällt. Dies führt zu unterschiedlichen Bedingungen am Probenrand im Vergleich zur Probenmitte und kann keine relevanten Informationen zum Einfluss des Gefügebildes liefern.

Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden also nach stationären Korrosionsversuchen mit unterschiedlicher Dauer bei 550°C in 2,5% HCl- 17% H<sub>2</sub>O-7%O<sub>2</sub>-Rest N<sub>2</sub> im Querschliff untersucht. Die detaillierte Morphologie der erhaltenen Korrosionsschichten wird in einem späteren Abschnitt diskutiert. In diesem Abschnitt liegt der Augenmerk auf Dickenunterschieden der Schichten am Rand und in der Mitte der Probe. Rand und Mitte der Probe sind in Abbildung 12a dargestellt. Abbildung 13 stellt REM-Materialkontrastaufnahmen aus diesen beiden Bereichen von Proben mit ausgewählten Zusammensetzungen gegenüber.



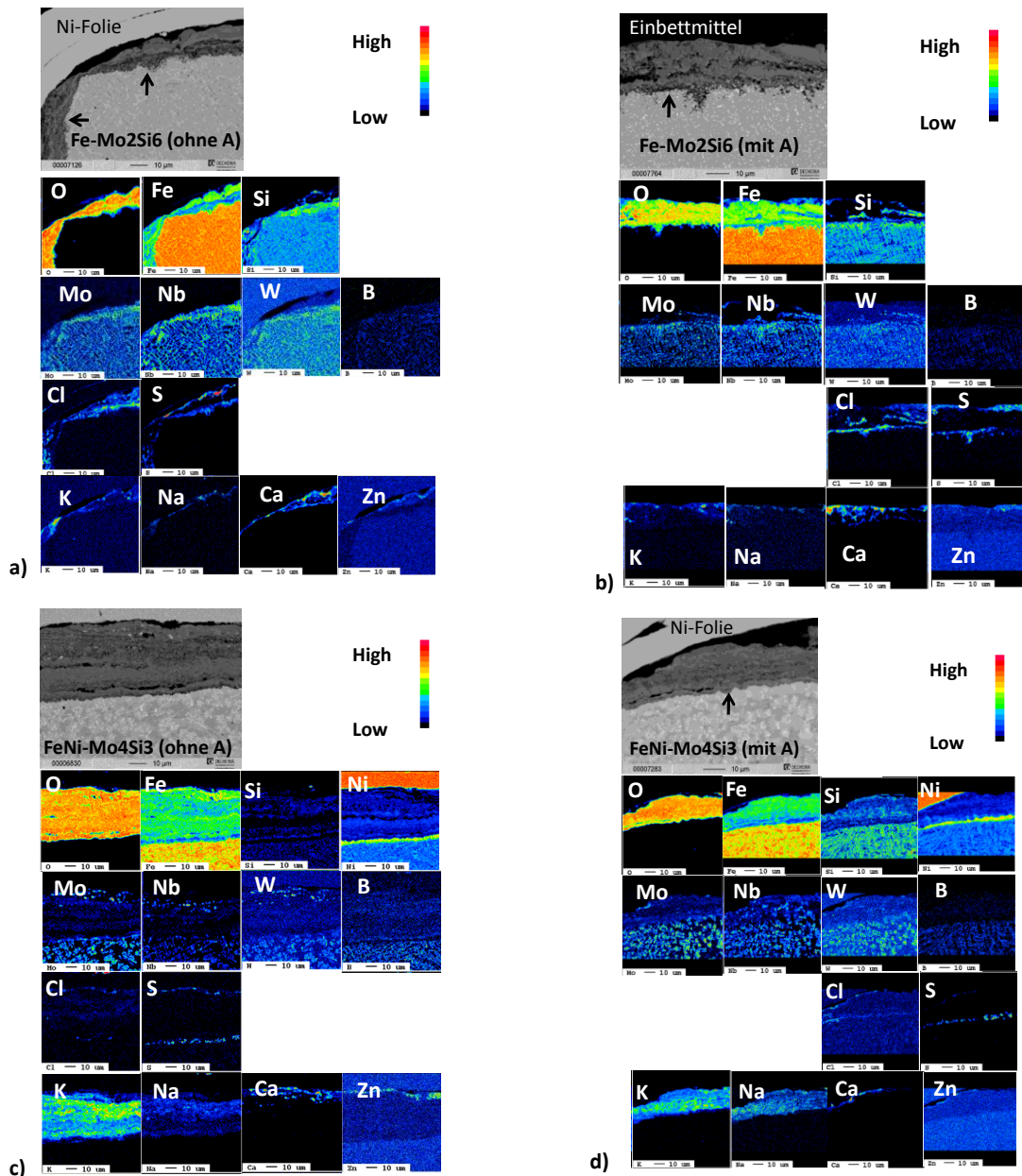
**Abbildung 13:** REM-Materialkontrastaufnahmen vom Probenrand und Probenmitte für jeweils zwei Fe- und FeNi-Basislegierungen. Die Anteile an Nb, W und B sind für alle Legierungen gleich und wurden deswegen nicht erwähnt.

Der Vergleich zwischen der Korrosionsschichtdicken am Probenrand und in der Probenmitte zeigt, dass sich die Vermutung der Bildung dickeren Korrosionsschichten im Bereichen mit fein verteilten Gefügen, nicht bestätigen lässt. Wie in Abbildung 13 für repräsentative neue Legierungen dargestellt, sind die Korrosionsschichten im Bereich mit feinerem Gefüge dünner und zeigen eher eine bessere Haftung an das Substrat.

#### **4.3.3 Einfluss der thermischen Alterung auf die Morphologie der Korrosionsschichten**

Hierfür wurden Legierungen des zweiten Materialscreenings (Zusammensetzungen siehe Abbildung 2), vor der Auslagerung thermisch gealtert ( $T_{\text{Behandlung}} > T_{\text{Auslagerung}}$ , in Ar), um eine Stabilisierung des Gefüges zu erreichen. Die experimentellen Bedingungen der Alterung wurden im Abschnitt 3.1.5 beschrieben. Im Anschluss an die Alterung folgte die Auslagerung bei der Standardtemperatur von 550°C. Als Auslagerungsmethode wurde das kombinierte Korrosions- und Abrasionsverfahren (BAM) gewählt. Aufgrund des kombinierten Angriffs ist bei diesen Auslagerungen eine schnellere Korrosionskinetik zu erwarten. Weiterhin ist es zu erwarten, dass eine eventuelle Änderung des Gefügebildes zu einer sichtbaren Modifizierung der Korrosionsschichtmorphologie führen würde.

Generell gilt, dass die ersten Stunden einer Auslagerung durch eine schnelle Korrosionskinetik gekennzeichnet sind. Für diese Tests wurde eine Dauer von 333 h festgelegt. Dieser Zeitraum ist ausreichend für das Erreichen eines „stationären Zustands“ zur Bildung der Korrosionsschicht. Auf den Begriff „stationärer Zustand“ wird im Abschnitt über die Morphologie der Korrosionsschichten näher eingegangen. Der Vergleich der Korrosionsschicht-Morphologien von Proben mit bzw. ohne thermische Alterung folgte, nach entsprechender Auslagerung, an Querschliffen. Diese wurden mittels REM- und ESMA-Methoden analysiert.



**Abbildung 14:** Materialkontrast-Aufnahmen bzw. ESMA-Elementverteilungsbilder für Fe-2Nb2W2B-2Mo6Si (a ohne Alterung und b mit Alterung) und Fe30Ni-2Nb2W2B-4Mo3Si (c ohne Alterung und d mit Alterung). Rot stellt höhere Anteile dar, während schwarz entspricht niedrigere Anteile jedes Elementes in dem ausgewählten dazu geeigneten REM-Ausschnitt. Die Pfeile zeigen die Korrosionsschichten an.

Abbildung 14 stellt einen solchen Vergleich zw. Proben ohne und mit thermischer Alterung nach 333 h Auslagerung bei 550°C in Laborluft im Pendeldrehrohrfen unter Verwendung von Cl-reicher Asche dar. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden hier zwei ausgewählte Legierungen (ein Fe-Werkstoff in Abbildung 13a, b und ein FeNi-Werkstoff in Abbildung 14c, d) gezeigt. Die Ergebnisse „ohne thermische Alterung“ sind links eingeordnet, während die Ergebnisse „mit thermischer Alterung“ rechts dargestellt sind. Weil die Wirkung der Abrasion am Probenrand stärker als in der Probenmitte ausfällt, wurden in Abbildung 14 nur REM-Materialkontrastaufnahmen und die dazugehörigen ESMA-Elementverteilungsbilder vom Probenrand (Bereich mit feinerem Gefüge) berücksichtigt. Im Allgemeinen wurden sowohl Korrosionsschichten am Probenrand als auch welche aus der Probenmitte analysiert, um eine fundierte Interpretation der Ergebnisse zu gewährleisten.

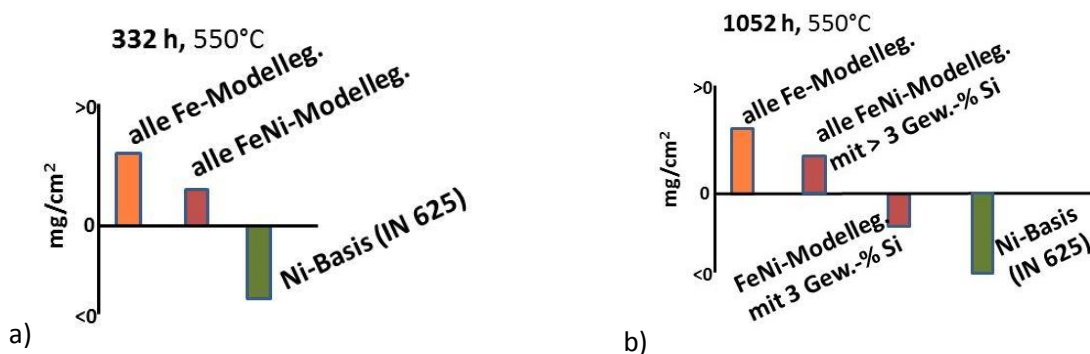
Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen ohne Alterung (ohne A) vs. mit Alterung (mit A) in Abbildung 14 (a vs. b, c vs. d) ist ersichtlich, dass die Dicke der Korrosionsschichten trotz gleicher Zusammensetzung unterschiedlich ist. Das liegt nicht an der Alterung der Proben, sondern am Einfluss der Abrasion. Die Entfernung des oberen Teils der Korrosionsschicht ist in Abbildung 13d deutlich sichtbar.

Der Vergleich zwischen der Verteilung der relevanten Elemente (siehe Abbildung 14, a vs. b und c vs. d, Verteilung von O, Fe, Si, Ni, K, Na, Cl, S, Ca, Zn) in der Korrosionsschicht weist keine signifikanten Abweichungen auf, die dem Alterungsverfahren zugeordnet werden können. Weiterhin zeigt der Vergleich in der Verteilung von Fe, Si, Ni, Mo, Nb, W und B im Substrat auch keine signifikanten Abweichungen, die sich durch die Probenvorbereitung erklären lassen.

Es wurden also keine signifikanten Veränderungen in der Morphologie der gebildeten Korrosionsschichten und im Gefüge der untersuchten Substrate beobachtet, die durch die Wärmebehandlung verursacht wurden.

#### 4.3.4 Einfluss der Behandlungsdauer auf die Leistungsfähigkeit der Modellegierungen in kombinierten Korrosions- und Abrasionsexperimenten

Die Leistungsfähigkeit der Modellegierungen des zweiten Materialscreensings wurde in kombinierten Korrosions- und Abrasionsexperimenten über 333 bzw. 1152 h untersucht. Für die Referenzprobe gibt es Ergebnisse nach 333 h und 1344 h Auslagerung. Abbildung 15 zeigt die qualitative Entwicklung der Massenänderung in den oben genannten Versuchen.



**Abbildung 15:** Qualitative Entwicklung der Massenänderung pro Flächeneinheit nach kombinierten Korrosions- und Abrasionsversuchen über 333 und länger als 1000 h bei 550°C im Pendeldrehrohr der BAM. Die Atmosphäre bestand aus Laborluft und als korrosives bzw. abrasives Medium wurde Cl-haltige Kesselasche von der Firma Danpower verwendet.

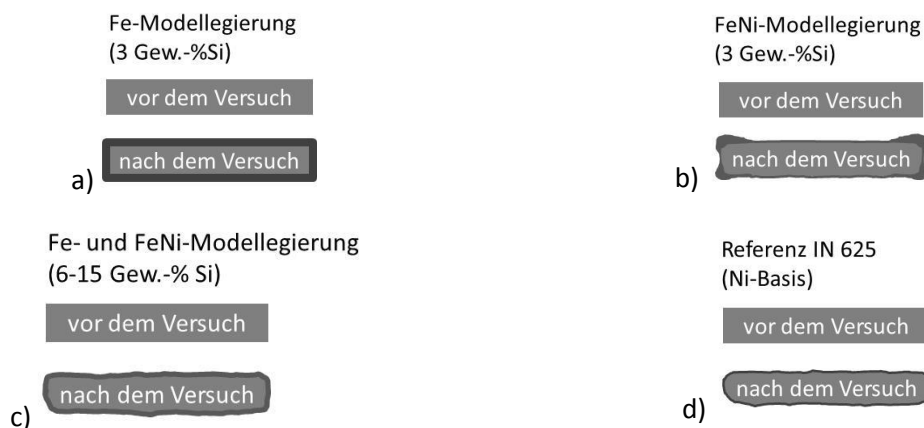
Aus den gezeigten Ergebnissen ist es zu entnehmen, dass in den 333 h Auslagerungen (Abbildung 15a) alle Modellegierungen eine positive Massenänderung aufweisen, während die Referenzlegierung eine negative Massenänderung zeigen. Dieses Verhalten steht mit der Korrosionskinetik in Verbindung. Die Erklärung dazu ist in Referenz [11] enthalten und wird in den nächsten zwei Paragraphen zur Erklärung der Ergebnisse dargestellt.

Generell gilt, dass Materialien (hier alle Fe-Modellegierungen und die FeNi-Modellegierungen mit einem Si-Anteil höher als 3 Gew.-%), die eine schnelle Korrosionskinetik haben und abrasionsbeständige Korrosionsschichten bilden eine positive Massenänderung aufweisen. In diesem Fall dominiert

die Korrosion. Haben die Materialien (hier IN 625) eine sehr niedrige Korrosionskinetik und die gebildete dünne Schicht ist nicht abrasionsbeständig, so wird dieser immer wieder abgetragen und wird neu gebildet, so dass, die gesamte Massenänderung negativ ist. In diesem Fall dominiert die Abrasion.

Zwischen den oben beschriebenen Varianten steht der Fall der FeNi-Modelllegierung mit 3 Gew.-% Si. Bei diesem Material werden dickere Korrosionsschichten im Vergleich zu IN 625 gebildet, die jedoch nicht genügend Beständigkeit gegenüber Abrasion aufweisen. Im [11] ist dies als durch Abrasion beschleunigte Korrosion beschrieben. Solche Korrosionsschichten fallen dicker aus, als die Schichten, die sich in Abwesenheit der Abrasion bilden. Bei den Pendeldrehrohrverfahren sind eher die Ränder der Proben, die den kombinierten Angriff von Korrosion und Abrasion erfahren. In diesem Bereich werden die Schichten massiv beschädigt (z.B. Risse oder lokale Abplatzungen), jedoch nicht vollständig entfernt. Dadurch stehen dem Korrosionsmechanismus mehr Diffusionswege zur Verfügung und die Korrosionsschichten fallen dicker aus als in Abwesenheit der Abrasion. Aus diesem Grund zeigt die FeNi-Probe, die nur 3 Gew.-% Si enthält, deutlich dickere Korrosionsschichten am Rande (mehr Abrasion) als in der Mitte (weniger Abrasion) der Probe.

Die Auswirkung von Korrosion und Abrasion auf den Querschliffen der über 333 h ausgelagerten Legierungen sind schematisch in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der Auswirkung von Korrosion und Abrasion auf die Querschliffe der untersuchten Legierungen nach 333 h Auslagerung bei 550°C im Pendeldrehrohrföfen bei der BAM. Die dunklere Farbe steht für die gebildeten Korrosionsschichten. a) und c) positive Massenänderung, hier dominiert die Abrasion. b) positive Massenänderung, Fall der durch Abrasion beschleunigten Korrosion, wenn beide Korrosion und Abrasion besonderes am Rande der Probe zusammenwirken. d) negative Massenänderung, hier dominiert die Abrasion.

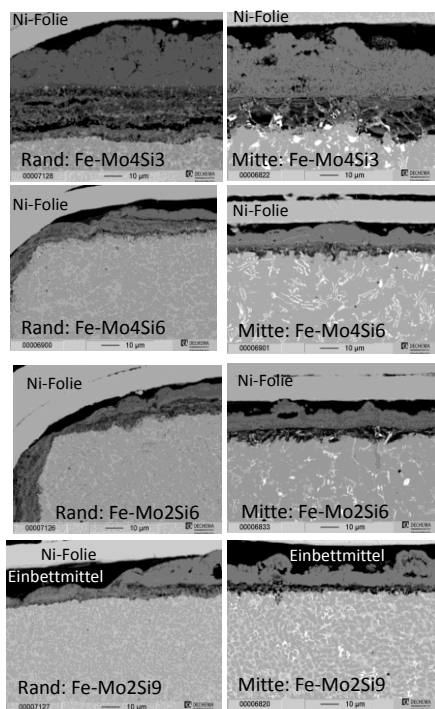
Eine Erhöhung der Auslagerungsdauer über 1000 h zeigt, dass die FeNi-Modelllegierung mit einem Si-Anteil von 3 Gew.-% sich ähnlich wie das Referenzmaterial In 625 verhält. Das liegt daran, dass die, am Rande der Probe gebildeten Schichten nicht über die notwendige Langzeitbeständigkeit gegenüber Abrasion verfügen und ab einer gewissen Dicke abplatzen. Das führt zu einer negativen Massenänderung der Probe. Es scheint so zu sein, dass die Erhöhung des Si-Anteils zu einer langzeitigen Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Korrosion und Abrasion der Modelllegierungen führt. Abbildung 17 zeigt Materialkontrastbilder am Rande und in der Mitte der Probe für ausgewählte Modelllegierungen nach 333 h Auslagerungen. Der Vergleich der Aufnahmen aus der Mitte der Probe zeigt, dass Ni, die Korrosionskinetik nur für die Modelllegierung mit 3 Gew.-% Si nach dieser Auslage-

rungszeit eindeutig verlangsamt. Sobald der Si-Anteil erhöht wird, verschwinden die Unterschiede zwischen der Morphologie der gebildeten Korrosionsschichten, der Ni-Effekt ist nicht mehr sichtbar. Das gilt nicht nur in der Mitte der Proben (eher wenig Einfluss der Abrasion im Pendeldrehrohrfen) sondern auch am Rand der Proben (mehr Einfluss der Abrasion).

Es wurde weiterhin beobachtet, dass mit steigendem Si-Gehalt die Korrosionsschichten am Probenrand weniger Abplatzungen, bzw. weniger Abtragen der obersten Fe-Oxidschicht durch Abrasion (z.B. FeNi-Mo2Si6 vs. FeNi-Mo2Si9) aufweisen. Im Gegensatz zu Si, verursacht die Änderung des Mo-Gehalts keine signifikanten Änderungen in der Morphologie der Korrosionsschichten.

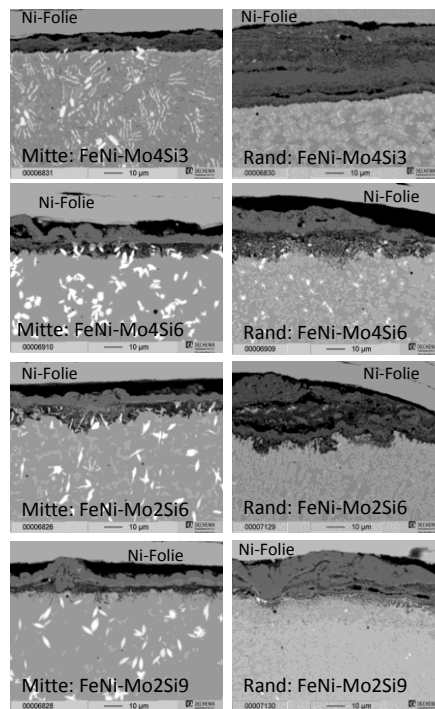
#### Fe-Basis Modellegierungen

Aufnahmen am Probenrand      Aufnahmen in der Probenmitte



#### FeNi-Basis Modelleigierungen

Aufnahmen am Probenrand      Aufnahmen in der Probenmitte



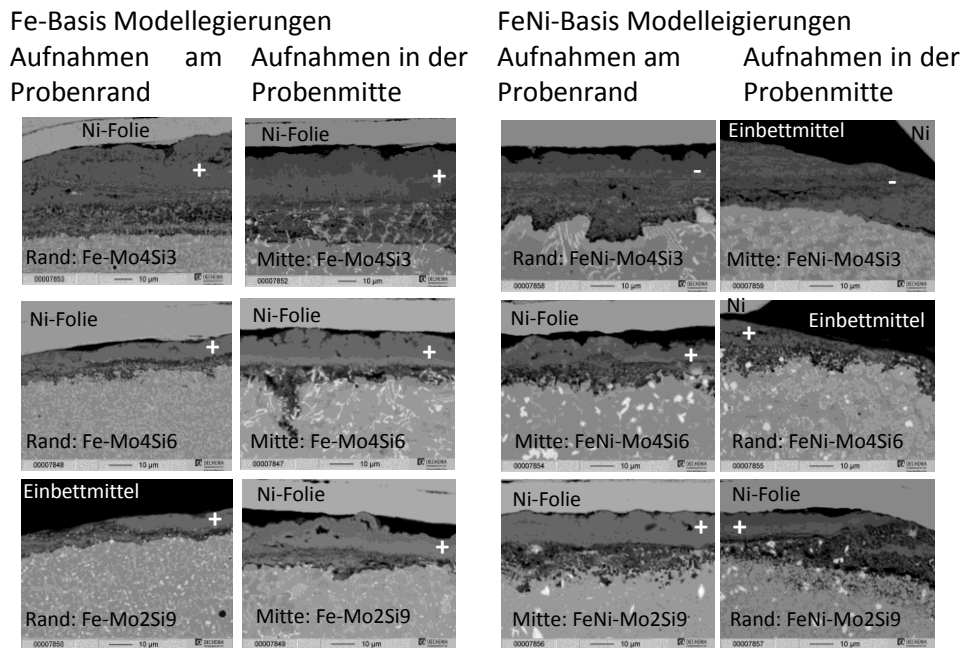
**Abbildung 17:** Querschliffe durch die Korrosionsschichten (BSE-Bilder) am Rande bzw. in der Mitte von Proben aus Modellegierungen ausgelagert über 333 h bei 550°C im Pendeldrehrohrfen bei der BAM. Alle Legierungen enthalten die gleichen Mengen an Nb, W und B (siehe Abbildung 2).

Abbildung 18 zeigt Materialkontrastbilder an Legierungen mit steigendem Si-Gehalt nach einer ähnlichen Auslagerung wie in Abbildung 17. In diesem Fall wurde die Dauer des Experimentes verdreifacht.

Der Vergleich der Aufnahmen am Probenrand und -mitte zeigt, dass die Fe-Modellegierungen mit 6 bzw. 9 Gew.-% Si besser sind als die ähnlichen Modellegierungen, die Ni enthalten. Die Korrosionsschicht am Probenrand ist für die Fe-Basiswerkstoffe ungefähr gleich dick wie in der Probenmitte. Für die FeNi-Legierungen mit 9 Gew.-%/Si scheint der innere Teil Korrosionsschicht am Probenrand etwas dicker als in der Probenmitte zu sein. Dies kann als ein Zeichen für „durch Abrasion beschleunigte Korrosion“ (Abbildung 16b) zu sein. Weil jeder Querschliff eine Momentaufnahme einer Probe ist,



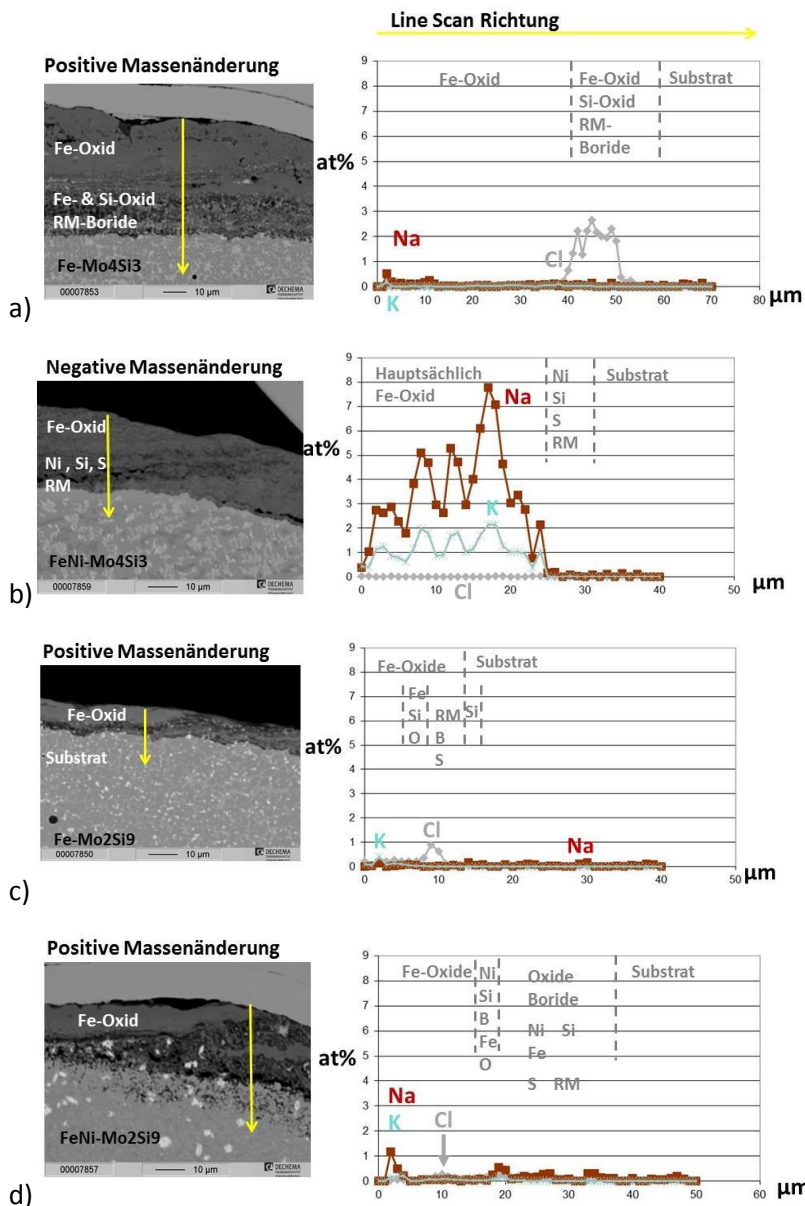
bedarf die Bestätigung dieser Hypothese die Analyse mehrerer Querschliffe an Proben mit ähnlicher Zusammensetzung.



**Abbildung 18:** Querschnitt durch die Korrosionsschichten (BSE-Bilder) am Rande bzw. in der Mitte von Proben aus Modellegierungen ausgelagert über 1152 h bei 550°C im Pendeldrehrohr bei der BAM. Alle Legierungen enthalten die gleichen Mengen an Nb, W und B (siehe Abbildung 2).

Ein wichtiger Aspekt ist, dass die oberste Schicht aus Fe-Oxid anfälliger gegenüber Abrasion zu sein scheint, während sich die darunterliegende Schicht, die reich an Refraktärmetallboriden und Si-Oxid ist, als vergleichsweise beständiger gegenüber Abrasion erwies. Weiterhin, liefert die quantitative Analyse der aschenspezifischen Elemente am Probenrand für Fe- und FeNi-Modellegierungen mit 3 bzw. 9 Gew.-% Si ein interessantes Ergebnis. Dies ist in Abbildung 19 a-d dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden zu den BSE-Bildern nur die Na, K und Cl Verläufe aus ESMA Linescans dargestellt. Die Verteilung der übrigen Elemente wurde nur zusammengefasst. Im Hinblick auf die Morphologie der Oxidschicht folgt auf die äußere Fe-Oxidschicht eine Zone mit Mischoxiden aus Fe, Si bzw. Ni (für die FeNi-Legierungen), die auch Refraktärmetallboride (weiße Phasen im Materialkontrastbild) enthält. In dieser Zone sind auch die Cl-reichen Spezies (meistens als  $\text{FeCl}_2$ ) lokalisiert. Die Refraktärmetallboride werden nicht angegriffen, sie bleiben stehen. Si ist eher als  $\text{SiO}_2$  zu finden, denn Si weist eine hohe Affinität gegenüber Sauerstoff auf [10]. Die Beständigkeit der RM-Boride und des Si-Oxid gegenüber dem Cl-Angriff wird im Abschnitt statischen Korrosionsversuche ausführlicher dargestellt. Der Vergleich der Linescans für Na, K und Cl zeigt in diesem Fall ähnlich Verläufe für Fe-Mo4Si3 und Fe- bzw. FeNi-Mo2Si9 Werkstoffe. Die Modellegierungen mit 6 Gew.-%Si (nicht gezeigt hier) verhalten sich ähnlich den oben genannten Materialien unabhängig von deren Mo-Anteil. Als einzige Modellegierung, zeigt FeNi-Mo4Si3 vergleichsweise sehr hohe Na und K- Anteile in der Korrosionsschicht, obwohl die Cl-Anteile in der Schicht unter der Nachweisgrenze liegen. Das lässt durch die niedrige Abrasionsbeständigkeit dieses Materials erklären. Aufgrund dessen, wurden Na sich und

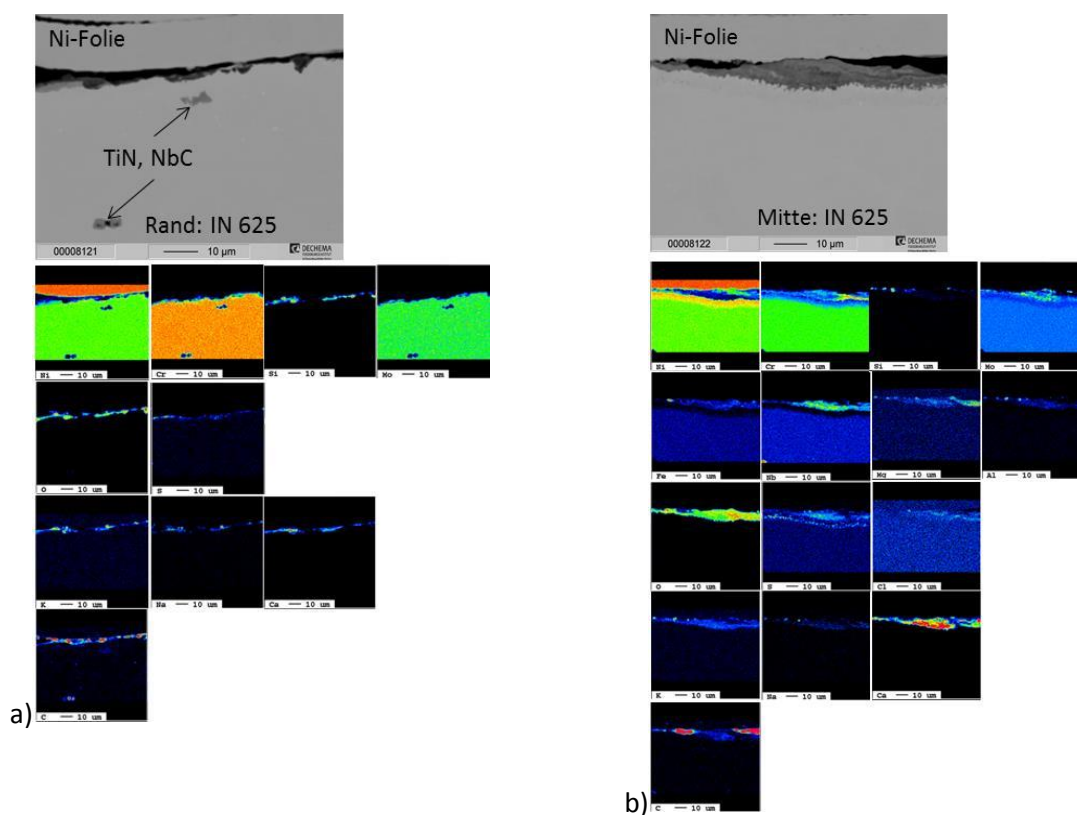
K Partikeln aus der Asche in die Korrosionsschicht eingebaut. Durch die Erhöhung des Si-Anteils der FeNi-Modellegierungen wird dieses Verhalten nicht mehr beobachtet.



**Abbildung 19:** Materialkontrastbilder (links) und dazugehörigen ESMA-Line Scans (rechts) für zwei Fe-Basis und zwei FeNi-Basis Modellegierungen nach Auslagerungen im Pendeldrehrohrfurn für 1152 h bei der BAM. Für jede Legierungskategorie wurde eine Variante mit 3 (a und b) bzw. 9 (c und d) Gew.-% Si. Elemente wie Nb, W und B wurden nicht variiert und deshalb nicht erwähnt. Die Gelbe Linie zeigt die Richtung des Line Scans.

Wie oben erwähnt zeigte die Referenzlegierung die schlechteste Beständigkeit gegenüber dem kombinierten Angriff im Pendeldrehrohrfurnexperiment, widerspiegelt durch die stetige Massenabnahme der Proben. Dieses Verhalten blieb unabhängig von der Versuchsdauer erhalten. Abbildung 20 zeigt Materialkontrastbilder bzw. ESMA Elementverteilungsbilder am Probenrand und in der Probenmitte für IN 625 nach 1344 h Auslagerung im Pendeldrehrohrfurn. Die Auswahl der dargestellten Elemente richtet sich nach der Intensität der gemessenen Signale. Elemente deren Signal unter der Nachweißgrenze lag sind nicht dargestellt. Demzufolge sind für den Bereich Mitte weniger Elemente als für Rand gezeigt. Es ist zu beobachten, dass die Korrosionsschicht am Probenrand (feiner Gefüge)

ist signifikant dünner als in der Probenmitte (gröberes Gefüge). Das könnte durch die verfahrensbabhängige stärkere Auswirkung der Abrasion am Probenrand hervorgerufen sein. Die Schwarzen Bereichen zwischen den Korrosionsschichten und die Ni-Folie sind Lücken gefüllt mit Abrieb bei der metallographischen Präparation der Proben. Das Einbettmittel hat einen hohen C-Gehalt und deshalb war die C-Signalintensität in diesen Bereichen sehr hoch (rot im C-Elementverteilungsbild). Während die Korrosionsschicht am Probenrand eher aus Cr- und Si-Oxid besteht, wurde in der Probenmitte eher die Anwesenheit des Fe,Cr-Spinells beobachtet. Weiterhin wurde die Anreicherung von Ni unter der Korrosionsschicht nur in der Probenmitte detektiert. Auch die Anwesenheit von Cl an dem Übergang Schicht/Substrat wurde nur in der Probenmitte nachgewiesen. Dieses Verhalten korreliert mit der Dicke der Korrosionsschicht und die etwas schwächere Auswirkung der Abrasion auf die Korrosionsschicht Richtung Mitte der Probe.



**Abbildung 20:** Materialkontrast-Aufnahmen und ESMA-Elementverteilungsbilder für Bereiche am Rand und in der Mitte einer IN 625 Probe ausgelagert für 1344 hin dem Pendeldrehrohrfurn bei der BAM. Die Auswahl der dargestellten Elemente richtet sich nach der Intensität der gemessenen Signale. Elemente deren Signal unter der Nachweißgrenze lag sind nicht dargestellt.

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Anreicherung der aschenspezifischen Elemente wie K, Na und Ca sowohl am Probenrand als auch in der Probenmitte zu beobachten ist. Vermutlich wurden diese Elemente in die Korrosionsschicht mit eingebaut. Das gleiche Verhalten findet auch bei der Fe<sub>30</sub>Ni-2Nb2W2B-4Mo3Si Modellegierung statt (Abbildung 15 c,d). Die Quantifizierung des Na-Gehalts in der Schicht am Probenrand fällt bei IN625 mit 1 at% deutlich geringer aus als bei der FeNi-Mo4Si3 Modellegierung wo bis zu 9 at% Na gemessen wurde (Abbildung 20b in der Nähe des Schicht-/Substrat-Übergangs). Eine mögliche Erklärung ist, dass bei der Referenzlegierung die Abrasion zur wiederholten Entfernung/Bildung der sehr dünnen Korrosionsschicht führt. Die oben genannte Mo-

dellegierung hat eine etwas höhere Korrosionskinetik und dadurch wird die gebildete Schicht eher nur partiell durch die Abrasion entfernt. Somit können sich höhere Na-Gehalte am Schicht/Substrat Übergang einlagern.

#### **4.3.5 Leistungsfähigkeit der Modellegierungen des zweiten Materialscreenings in statischen Korrosionsexperimenten**

Die Beschreibung des Verfahrens ist im Abschnitt 3.2.2 zusammengefasst. Bei den statischen Korrosionsversuchen wurde ein deutlich höherer Cl-Gehalt als für die kombinierten Korrosions- und Abrasionsversuchen eingestellt. Es wurde eine oxidierende (7% O<sub>2</sub>) gasförmige Atmosphäre ohne SO<sub>2</sub> verwendet. Darüber hinaus war es möglich die Atmosphäre mit realitätsnahen Wasserdampfmen gen anzureichern. Im Vergleich zu den kombinierten Korrosions- und Abrasionsuntersuchungen werden in dem Fall der statischen Korrosionsversuche Cl für die Korrosionsreaktionen nachgeliefert. Der Hauptkorrosionsmechanismus ist in diesem Fall die „aktive Oxidation“. Diese Versuche sollen folgende Fragen beantworten:

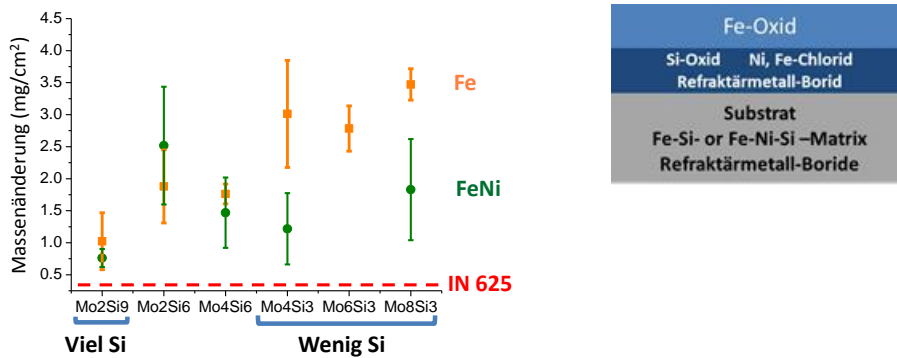
- Bestätigt sich der positive Einfluss von Si auf die Beständigkeit der Modellegierungen auf Fe- bzw.- FeNi-Basis unter diesen aggressiven Bedingungen (d.h. sehr hohe Cl-Anteile und Wasserdampf)?
- Welche Rolle spielt das Zulegieren von Ni bzw. Mo?
- Wie ist die Leistungsfähigkeit der Modellegierungen im Vergleich zu der des Referenzmaterial?

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten wurde die Morphologie der Korrosionsschichten nach 115, 332 bzw. 1022 h untersucht. Die im Rahmen dieses Berichtes bereits erwähnte Anwesenheit von Rissen bzw. Gusslunkern (vor allem bei den Fe-Basis Modellegierungen) in manchen Proben ist die Massenänderung pro Fläche (mg/cm<sup>2</sup>) kein absolutes Kriterium für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der untersuchten Werkstoffe. Diese Größe wurde dennoch berechnet, um Tendenzen zu erkennen. Zusätzlich dazu, wurden bei dem Versuch über mehr als 1000 h jeweils zwei Proben von jedem Modelmaterial ausgelagert.

Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 21 zusammen mit einer generellen Beschreibung der Korrosionsschichtmorphologie dargestellt. Bei den statischen Korrosionsversuchen wurde eine niedrige Massenzunahme gekoppelt mit einer dünnen Korrosionsschicht ohne nachweisbare beobachtet. Dies kann als Hinweis für eine gute Beständigkeit betrachtet werden. Bezüglich der oben gestellten Fragen lassen sich folgende Tendenzen aus Abbildung 20 erkennen:

- Die Referenzlegierung zeigt die niedrigste Massenzunahme, was auch zu erwarten war in den Korrosionsversuchen, weil – z.Z. – Laserauftragsschicht aus IN625 als einer der besten Lösungen (wenn auch sehr kostenintensiv) für den Korrosionsschutz in Cl-reichen thermochemischen Prozessen ist.
- Das Verhalten der Modellegierungen mit 3 Gew.-% Si zeigen, dass Ni definitiv zu einer Verringerung der Massenzunahme beiträgt. Darüber hinaus führt die Erhöhung des Mo-Gehaltes sowohl bei Fe- als auch bei FeNi-Werkstoffen zu keiner signifikanten Änderung der Massenzunahme.
- Bei den Modellegierungen mit Si-Anteilen über 6 Gew.-% verringert sich der positive Einfluss von Ni auf die Massenzunahme. Die auf Fe- und FeNi-Basis neu entwickelten Materialien mit 9 Gew% zeigen eine vergleichbare Korrosionsbeständigkeit, ein wichtiger Aspekt bezüglich der

Wirtschaftlichkeit der Anlagen (Die Überhitzerrohrläche in einer Anlage beträgt etliche Hundertquadratmeter).



**Abbildung 21:** Die Massenänderung pro Flächeneinheit je nach Unterschiede in die Zusammensetzungen. Nb, W und B wurden in gleichen Anteilen dazugegeben und deshalb wurden nicht angezeigt. Orange steht für Fe-Basis und grün für die FeNi-Basis Modellegierungen. Für jede Zusammensetzung wurden zwei Proben berücksichtigt, um die Streuung in der Massenänderung pro Flächeneinheit nach 1022 h Auslagerung im statischen Korrosionsversuch darzustellen. Eine prinzipielle Beschreibung der Korrosionsschichtmorphologie wurde ebenfalls hinzugefügt.

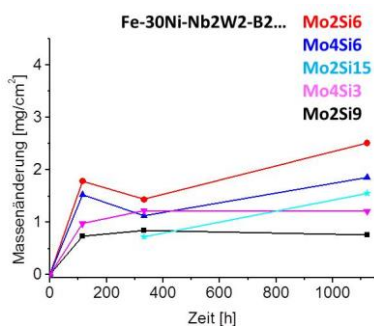
Was die Anfälligkeit zum Abplatzen betrifft, diese wurde eher nach 332 h Auslagerungen bei den Fe-Modellegierungen mit 4 bzw. 6% Mo und 3% Si, sowie bei der FeNi-Modellegierung mit 2% Mo und 6% Si in geringen Maßen beobachtet. Nach Langzeitversuchen (d.h. mehr als 1000 h) wurden keine Abplatzungen beobachtet. Die Interpretation dieser Ergebnisse wird unter Betrachtung der Korrosionsschichtmorphologie erfolgen.

Nicht enthalten in Abbildung 21 ist das Ergebnis der Massenänderung bei der Fe-30Ni-2Nb2W2B-2Mo15Si (Angaben in Gew.-%). Dieses wird in Abbildung 22 als Massenänderung pro Flächeneinheit in Abhängigkeit der Auslagerungszeit für die neu entwickelten FeNi-Werkstoffe. Das dargestellte Diagramm enthält nur Mittelwerte für  $t=1122$  h (im Langzeitversuch wurden jeweils zwei Proben ausgewertet, siehe Abbildung 21).

Bei den Fe-Modellegierungen waren verhältnismäßig mehr Proben mit Rissen bzw. Gusslunkern vorhanden und aufgrund der geringeren Genauigkeit der Messwerte wurden diese hier nicht gezeigt. Da der Verlauf der Massenänderung pro Flächeneinheit kein absolutes Maß für die Anfälligkeit gegenüber Korrosion ist, wurde hier im Rahmen dieses Vorhabens auf Wunsch des projektbegleitenden Ausschusses eine Alternative zur Bestimmung der Korrosionsrate (d.h. Materialabtrag) auf ihre Anwendbarkeit untersucht (siehe 4.3.6).

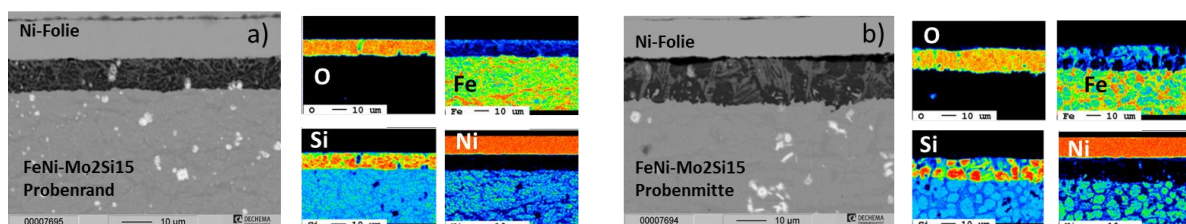
Ein nahezu parabolischer Verlauf ist, in Abbildung 22, bei den Legierungen mit 3 und mit 9% Si zu beobachten. Der Zeitverlauf für das Material mit einem Si-Anteil von 15 % zeigt eine Zunahme der Massenänderung, d.h. ein ähnliches Verhalten wie Modellegierungen mit 6 Gew.-% Si. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass sowohl bei der 9%Si als auch bei der 15%Si FeNi-Modellegierung, kein Anreichen von Cl am Übergang Schicht/Substrat mittels ESMA nachgewiesen wurde (nicht gezeigt hier). In Abbildung 23a-d ist ein Überblick über die Verteilung von O, Si, Fe und Ni am Probenrand und in der Probenmitte für diese Si-reichen FeNi-Legierungen. Abhängig vom Si-Anteil ändert sich das Verhältnis zw. der Schichtdicke am Probenrand und in der Mitte der Probe. Im Anbetracht der Verteilung vom

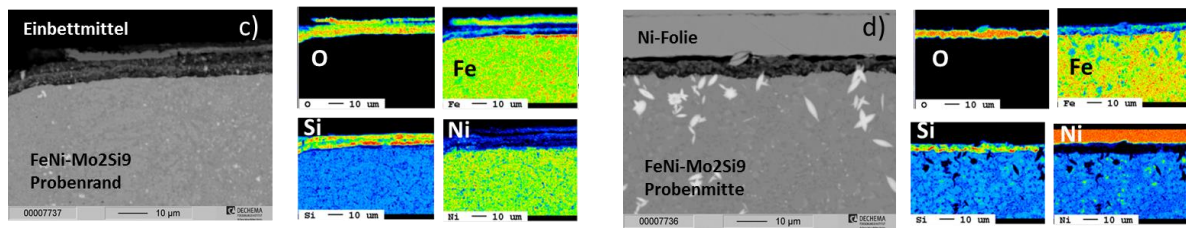
SiO<sub>2</sub> in der Korrosionsschicht, scheint die Legierung mit 9%Si besser zu sein. SiO<sub>2</sub> ist in diesem Fall wirksamer als Korrosionsschutz. Da Si sehr O-affin, die Bildung einer quasi-dichten SiO<sub>2</sub>-Schicht hindert der Vorschritt der Cl-Korrosion. Die Bildung einer kompakten und dichten SiO<sub>2</sub>-Schicht wurde bisher nicht beobachtet [10] und es ist sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Modellegierung mit 9%Si, die Feinheit des Gefüges zu einer relativ dichten Si-Oxidschicht führt. Weiterhin wurde die Korrosionsschichtmorphologie mit einer äußeren Fe-Oxidschicht und einer gemischten unteren Schicht aus Si- bzw. Ni-Oxid und Refraktärmetall-Boriden (weiße Phasen im BSE-Bild) nur am Probenrand von FeNi-9%Si beobachtet (Abbildung 23c). Fe wurde vermutlich schnell durch aktive Oxidation angegriffen. Währenddessen hat sich der schützende Effekt von Si, Ni und Refraktärmetallboriden aufgebaut. Der Zugang von Cl zum Fe-Reservoir im Substrat wurde dadurch sehr wirksam verhindert. In allen anderen Fällen (Abbildung 23 a,b und d) nimmt der Anteil an Si-Oxid auch in der gesamten Korrosionsschicht zu.



**Abbildung 22:** Die Massenänderung pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für die untersuchten FeNi-Modellegierungen. Die Werte für 1122 h sind Mittelwerte über jeweils zwei gleichzeitig ausgelagerten Proben (siehe auch Abbildung 21).

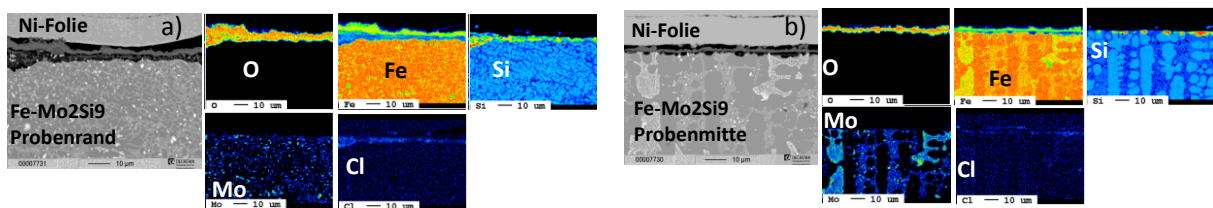
In Abbildung 21 ist zu sehen, dass bei Fe-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si (hier kein Ni) und Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si keinen signifikanten Einfluss von Ni auf die Massenänderung pro Flächeneinheit nach Langzeit statischen Korrosionsversuche beobachtet wurde. Dieses Verhalten ist im Fall der Ni-freien 9%Si Modellegierung in Abbildung 24 mittels der ESMA-Elementverteilungsbilder am Probenrand und in der Probenmitte genauer dargestellt. Da Nb, W und Mo in Form von Boriden sowohl im Substrat, als auch in der Korrosionsschicht einzutreffen sind, wurde stellvertretend für Nb, W und B nur das Elementverteilungsbild von Mo gezeigt. Weitere Elemente dargestellt in Abbildung 24 sind O, Cl, Fe und Si.





**Abbildung 23:** Materialkontrast-Aufnahmen der Korrosionsschichten von Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si und Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-2B-15Si nach 1122 h statischen Korrosionsversuch bei 550°C an Probenrand und Probenmitte. Dargestellt sind Materialkontrastbilder und ESMA- Elementverteilungen für O, Fe, Si und Ni. Rot bedeutet eine hohe Intensität des gemessenen Signals und schwarz eine Intensität des Signals unter der Nachweisgrenze der ESMA-Methode.

Im Fall der Fe-Basis Legierung mit 9%Si ist die Korrosionsschicht sowohl am Probenrand als auch in der Probenmitte ähnlich aufgebaut: eine äußere Schicht aus Fe-Oxid und eine innere Schicht, die Si-Oxid enthält. Die Dicke der Korrosionsschicht in der Probenmitte scheint regelmäßiger als am Probenrand zu sein. Besonders im Bereich der inneren Korrosionsschicht gibt es deutliche Unterschiede zwischen Probenrand und Probenmitte. Vermutlich ist das Erscheinungsbild durch die Feinheit des Gefüges bestimmt. Besonders interessant ist der Fall dargestellt in Abbildung 24b (Probenmitte): Si-Oxid ist lokalisiert in Bereichen der Fe-Si-Grundmatrix (Abbildung 24b, Elementverteilungsbilder für O, Fe und Si). Die Bereiche dazwischen, die reich an Refraktärmetallen und B sind, bleiben von der Korrosion eher unberührt. Die Elementverteilung für Cl deutet auf eine geringe Ansammlung von Cl an den Übergang Schicht/Substrat. Die Intensität des Cl-Signals ist jedoch viel zu niedrig, um einen selektiven Angriff auf unterschiedliche Phasen zu identifizieren. Am Probenrand (Abbildung 24a) scheint Cl durchgehend in ganzen inneren Bereich der Korrosionsschicht verteilt zu sein. Eine Fe-Legierung mit 15%Si ließ sich leider nicht als Ingot herstellen. Das Material war in dem Fall so spröde, dass der Ingot aufgrund thermischer Spannungen beim Abkühlen in kleine Stücke zersprang. Somit gibt es keine Ergebnisse über eine Fe-Modellegierung mit einem solchen hohen Si-Anteil.

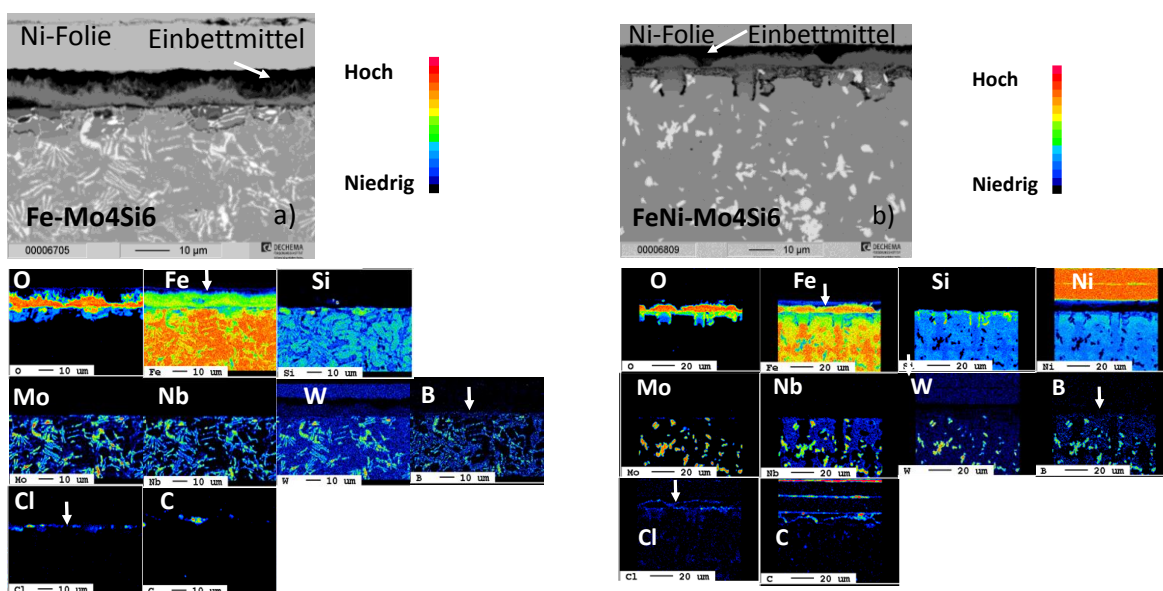


**Abbildung 24:** Morphologie der Korrosionsschicht für Fe-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si nach 1122 h statischen Korrosionsversuch bei 550°C. Dargestellt sind Materialkontrastbilder und ESMA- Elementverteilungen für O, Fe, Si, Mo und Cl. Rot bedeutet eine hohe Intensität des gemessenen Signals und schwarz eine Intensität des Signals unter der Nachweisgrenze der ESMA-Methode.

Im Fall der Legierungen mit einem mittleren Si Gehalt (d.h. 6%) scheint die Anwesenheit von Ni zu einer Verminderung der Massenänderung pro Flächeneinheit nach statischen Korrosionsversuchen zu führen (Abbildung 21 und Abbildung 22). Das steht in Verbindung mit der Stabilität von Ni in Cl-reichen Atmosphären bei 550°C. Die gebildeten Ni-Chloride sind in dem Fall sehr stabil und besitzen sehr niedrige Partialdrücke. Eine eventuelle Bildung von Ni-Oxid in Folge der aktiven Oxidation kann nicht komplett ausgeschlossen werden, allerdings sollte die Entstehung von Ni-Oxid bei dieser Temperatur durch eine niedrige Kinetik gekennzeichnet sein. Die schnellste Oxidationskinetik ist nach wie vor die des Fe. So lässt sich auch die Bildung einer äußeren Fe-Oxidschicht, beobachtet bei allen Mo-

dellegerungen erklären - ausgenommen FeNi mit 9%Si in der Probenmitte und FeNi-15%Si, Abbildung 23).

Abbildung 25 zeigt einen Vergleich zwischen zwei Legierungen mit mittlerem Si-Anteil, Fe-2Nb-2W-2B-4Mo-6Si und Fe-30Ni-2Nb-2W-2B-4Mo-6Si, nach einem 115 h stationären Korrosionsversuch bei 550°C. Die Aufnahmen sind aus der Probenmitte. Die hier dargestellten ESMA-Elementverteilungsbilder liefern Hinweise zur Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Phasen in Cl-reicher Atmosphäre. Die Dicke der Korrosionsschicht ist für beiden Modellegierungen in Abbildung 25 unregelmäßig. Unter der primären Fe-Oxidschicht die als Folge der aktiven Oxidation entstanden ist, gibt es im weiteren Verlauf des Angriffs eine Phase bestehend aus Fe, Si und etwas B die dem Cl-Angriff standhält. Auch die Refraktärmetall-Boride werden nicht angegriffen. Bei der FeNi-Modellegierung (Abbildung 25b) ist das Gefügebild so, dass die Korrosionsfront entlang der Korngrenzen verläuft. Die genaue Zusammensetzung dieser Phase konnte aus dem quantitativen Linescan leider nicht abgeleitet werden. Vermutlich korreliert die geringere Korrosionsbeständigkeit der Modellegierungen mit einem mittleren Si-Gehalt (6%Si) im Vergleich zu den neu entwickelten Materialien mit 9%Si mit dem Ausmaß des selektiven Angriffs (Abbildung 21 und Abbildung 22).

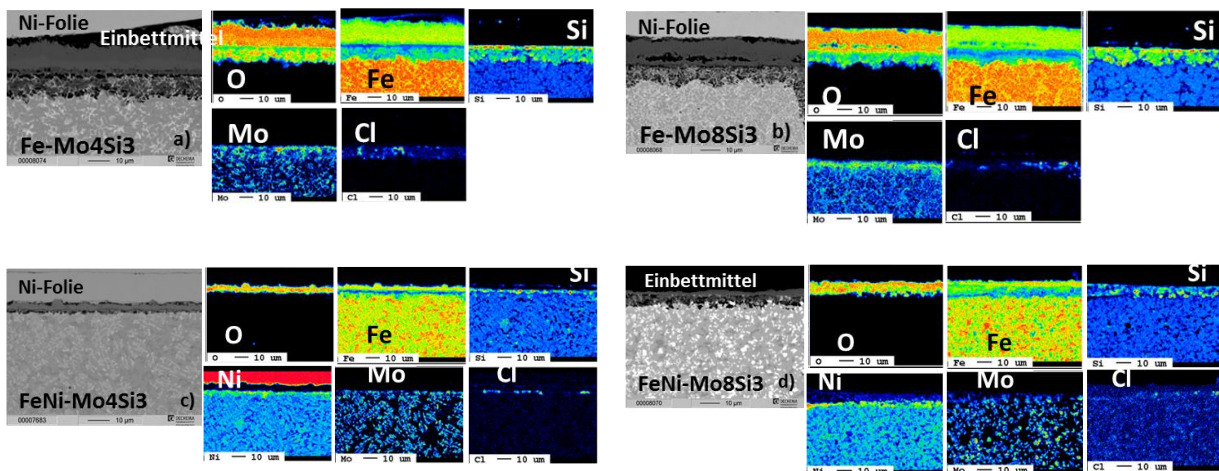


**Abbildung 25:** Selektive Cl-Korrosion an a) Fe-2Nb-2W-2B-4Mo-6Si und b) Fe-30Ni-2Nb-2W-2B-4Mo-6Si nach einem 115 h stationären Korrosionsversuch bei 550°C. BSE-Aufnahmen und ESMA-Elementverteilungsbilder aus der Probenmitte (grobes Gefüge). Die weißen Pfeile auf den Elementverteilungsbildern markieren eine Phase die sowohl Fe und Si, als auch B enthält.

Darüber hinaus kann aus den Ergebnissen der statischen Korrosionsversuche an Modellegierungen mit niedrigem Si-Anteil (d.h. 3 Gew.-%) und steigenden Mo-Anteile, kein signifikanter Einfluss von Mo auf die Leistungsfähigkeit der neuen Materialien abgeleitet werden. Die Ni-enthaltenden Modellegierungen mit 3%Si zeigen eine niedrigere Massenänderung pro Flächeneinheit im Vergleich zu den Fe-Legierungen. Diese Entwicklung ist vermutlich, wie oben erwähnt, durch die Stabilität von Ni in Cl-reichen Atmosphären verursacht (Abbildung 21). Abbildung 26 zeigt ein Beispiel für den Einfluss von Mo auf die Korrosionsschichtmorphologie von Fe und FeNi-Modellegierungen. Hierfür wurden Materialkontrastbilder und ESMA-Elementverteilungsbilder von Legierungsbestandteilen wie Fe, Ni, Mo



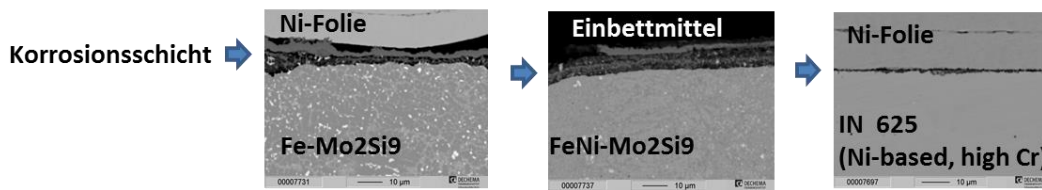
und Si, als auch von den korrosiven Spezies O und Cl erzeugt. Die Verteilung von Nb, W oder B stimmt mit der von Mo überein und wird deshalb nicht gezeigt.



**Abbildung 26:** Materialkontrastbilder und ESMA-Elementverteilungsbilder aus Bereichen mit feinerem Gefüge (d.h. Probenrand) von Fe- und FeNi-Modellegierungen mit unterschiedlichen Mo-Anteilen nach 1122 h statischen Korrosionsversuch bei 550°. Siehe Text für die Begründung zur Auswahl der dargestellten Elemente. Rot bedeutet eine hohe Intensität des gemessenen Signals und schwarz eine Intensität des Signals unter der Nachweisgrenze der ESMA-Methode.

Die Verdoppelung des Mo-Gehalts von 4 auf 8 Gew.-% hat keine Auswirkung auf die Korrosionsschichtdicke gezeigt. Allerdings ist bei den Fe-Materialien eine Mo-Anreicherung im inneren Teil der Korrosionsschicht zu sehen, die im Fall von 8% Mo ausgeprägter ausfällt. Eine Verringerung der Korrosionsschichtdicke wurde jedoch durch die Zugabe von Ni, unabhängig von dem Mo-Anteil beobachtet. Die Verteilung von Si bei den Fe-Modellegierungen (Abbildung 27 a und b) sieht ähnlich aus. Bei den FeNi-Modellegierungen (Abbildung 26 c und d) ist die Si-Verteilung deutlich inhomogener für die Legierung mit mehr Mo. Dieser Verteilung korreliert auch mit einer etwas dickeren Korrosionsschicht im Vergleich zu der Legierung mit 4%Mo. Beide FeNi-Werkstoffe zeigen eine Fe-Ab und damit Ni-Anreicherung am Schicht/Substrat Übergang. Für die Modellegierungen aus Abbildung 26 kann im Hinblick auf das Fortschreiten der Korrosion in Substrat die folgende Klassifizierung aufgestellt werden: Fe-4Mo3Si = Fe-8Mo3Si < FeNi-8Mo3Si < FeNi-4Mo3Si.

Abbildung 27 zeigt einen Vergleich zwischen BSE-Bildern von Querschliffen der Modellegierungen Fe-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si (kein Ni) bzw. Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si und dem Referenzmaterial IN 625 (Ni-Basis, 20Cr, 8-10Mo, 4Nb usw.). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Si-Gehalt von 9% zur Bildung einer wirksamer SiO<sub>2</sub>-Schicht führt, die den Verlauf der Cl-Korrosion hindert und zwar unabhängig davon, ob Ni ein Bestandteil der Legierung ist oder nicht. Das Referenzmaterial IN625 wird im statischen Korrosionsversuch quasi nicht angegriffen. Die Massenänderung pro Flächeneinheit ändert sich kaum und die gebildeten Korrosionsschichten haben in diesem Fall eine vernachlässigbare Dicke.



**Abbildung 27:** BSE-Aufnahmen von Fe-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si, Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-2B-9Si und Referenzmaterial IN 625 nach 1122 h im statischen Korrosionsversuch bei 550°C und metallographischer Präparation. Der Vergrößerungsfaktor der drei Aufnahmen stimmt überein.

#### **4.3.6 Bestimmung der Materialabtragsrate nach statischen Korrosionsversuchen als Alternative zu den Massenänderungskurven in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit**

Im Laufe des Vorhabens hat sich herausgestellt, dass alle Proben Herstellungsmerkmale aufweisen, die nur eine ungenaue Bestimmung der gesamten Probenoberfläche zulassen. Unter diesen Bedingungen hat die klassische Methode zur Bestimmung des Korrosionsverlaufs als Massenänderung/Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nur einen qualitativen Charakter.

In Anlehnung an den NACE Standard RP0775-2005 (Item No. 21017) wurde daher eine alternative Möglichkeit zur Quantifizierung der Abtragsrate auf seine Anwendbarkeit untersucht. Bei dieser Methode wird selektiv nur die durch Korrosion gebildete Schicht durch ein entsprechendes Lösungsmittel (hier: Salzsäure) entfernt. Die metallische, nicht korrodierte Legierung wird dagegen durch einen dem Lösungsmittel zugefügten Inhibitor geschützt. Die Methode ist für metallische Standardwerkstoffe etabliert.

Für die oben beschriebenen Versuche, wurde ein Teil der Proben beim DFI (HCl+H<sub>2</sub>O-oxidative Atmosphäre) über 1122 h bei 550°C ausgelagert. Diese Proben wurden, im Anschluss der Auslagerung, gewogen bzw. luftdicht verpackt und an die BAM verschickt. Nach dem Ätzen, wurden die Proben erneut gewogen und untersucht. REM-Aufnahmen der Probenoberflächen zeigen, dass besonderes bei den FeNi-Modellegierungen die Korrosionsprodukte sich nicht vollständig entfernen ließen. Das liegt daran, dass die Ätzlösung eher für Fe-Legierungen geeignet ist. Für die Fe-Legierung war die Entfernung von Refraktärmetallboriden und SiO<sub>2</sub> an dem Übergang Schicht/Substrat problematisch.

Die mittlere Korrosionsrate wurde mittels der folgenden Formel berechnet:

$$PD_{1122\text{ h}} = \frac{\Delta m}{\text{Oberfläche} \times \text{Dichte}} \quad (1)$$

$PD_{1122\text{ h}}$ : Abtrag in der Probendicke nach 1122 h statischen Korrosionsversuch bei 550°C

$\Delta m = m_{\text{vor dem Ätzen}} - m_{\text{nach dem Ätzen}}$

Oberfläche: Probenfläche (Risse und offene Poren wurden nicht berücksichtigt)

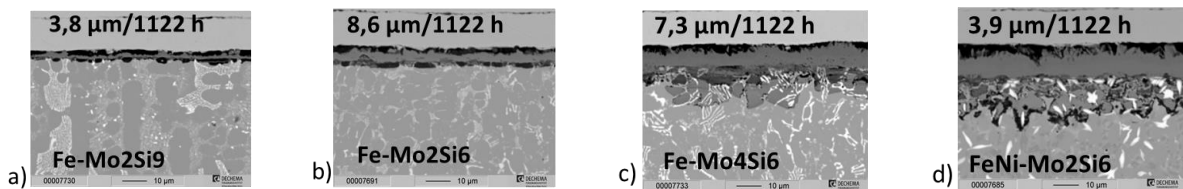
Dichte: Für die Fe-Modellegierungen wurde die Dichte des Eisens von 7,86 g/cm<sup>3</sup> eingesetzt, für die FeNi-Modellegierungen die Dichte der Invar-Legierungen von 8 g/cm<sup>3</sup>.

Die Tabelle 2 zeigt die Zusammenfassung der berechneten Werte für die untersuchten Modellegierungen. Nb, W und B sind in den Modellegierungen in gleichen Anteilen (jeweils 2 Gew.%) enthalten und wurden nicht gezeigt.

**Tabelle 3:** Mittlere Korrosionsrate in mm berechnet nach (1) für ausgewählten Modellegierungen. \*markiert die Werte wofür zwei Proben untersucht wurden.

Varierte Elemente	PD <sub>1122 h</sub> [mm] Fe-Basis	PD <sub>1122 h</sub> [mm] FeNi-Basis
Mo2Si9	0,00379	
Mo2Si6	0,00861*	0,00394
Mo4Si6	0,00726	0,00302
Mo4Si3	0,01420*	0,00459

Die mit Stern (\*) markierten Werte sind Mittelwerte, d.h. für diese zwei Fe-Werkstoffe, die sich in ihren Anteilen an Mo und Si unterscheiden, wurden jeweils zwei Proben analysiert. Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die FeNi-Modellegierungen mit 6%Si eine dem Fe-Werkstoff mit 9%Si ähnliche Materialabtragsrate aufweisen. Abbildung 28 stellt BSE-Aufnahmen der Korrosionsschichten entwickelt auf drei Fe-Basislegierungen und auf einer FeNi-Basislegierung dar. Der Vergrößerungsfaktor ist bei allen Bildern dieser Abbildung gleich.



**Abbildung 28:** BSE-Aufnahmen der Korrosionsschichten entwickelt auf drei Fe-Modellegierungen bzw. auf einer FeNi-Modellegierung nach Auslagerungen in statischen Korrosionsversuchen über 1122 h bei 550°C.

Legierungen mit der quasi gleichen Materialabtragsrate haben komplett unterschiedliche Morphologien der Korrosionsschicht. Das beweist, dass die Ätzlösung überhaupt nicht geeignet ist für die FeNi-Modellegierungen. Es scheint so zu sein, dass durch das Ätzen nur die obere Fe-Oxidschicht entfernt wurde. Die Ni-Anreicherung am Schicht/Substrat Übergang, oft beobachtet bei den neu entwickelten FeNi-Werkstoffen führt dazu, dass sich darunterliegende Korrosionsprodukte in diesem Fall nicht entfernen lassen. Mittels dieser Methode wird bei diesen Legierungen eine niedrigere Materialabtragsrate bestimmt als sie in Wirklichkeit vorliegt.

Darüber hinaus konnte der eingesetzte Inhibitor den metallischen Basiswerkstoff nicht vor dem Angriff des Lösungsmittels schützen, so dass auch der Bulk angegriffen wird. Tatsächlich war die Löslichkeit des Bulks höher als die der Korrosionsschichten. Die selektive Löslichkeit als grundlegendes Merkmal dieser Methode war daher in keiner Weise gegeben. Obwohl diese Methode potentiell eine alternative Möglichkeit der Quantifizierung bietet, kann sie für die vorliegenden Legierungen ohne umfangreiche systematische Entwicklungsarbeit nicht sinnvoll angewendet werden.

#### **4.3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse des zweiten Materialscreenings**

*Kombinierte Korrosions- und Abrasionsversuche durchgeführt im Pendelrohrföfen bei der BAM:*

- Das Gefüge der neu entwickelten Materialien scheint stabil zu sein. Die thermisch behandelten Proben ( $T^{\text{Behandlung}} > T^{\text{Auslagerung}}$ , in Ar) haben keine signifikante Veränderung in der Morphologie gezeigt der Korrosionsschicht im Vergleich zu Proben, die keiner thermischen Behandlung ausgesetzt wurden.
- Langzeitversuche zeigen, dass sich die Beständigkeit aller neu entwickelter Fe- und FeNi-Legierungen sich mit steigendem Si-Anteil verbessert. Unter allen Modellmaterialien zeigt die FeNi-Legierung mit 3%Si die geringste Beständigkeit.
- Es wurden keine signifikanten Einflüsse auf das Korrosion-Abrasion-Verhalten durch eine Erhöhung des Mo-Anteils in der Legierung beobachtet.
- Das Referenzmaterial hatte die niedrigste Beständigkeit gegenüber Korrosion und Abrasion.

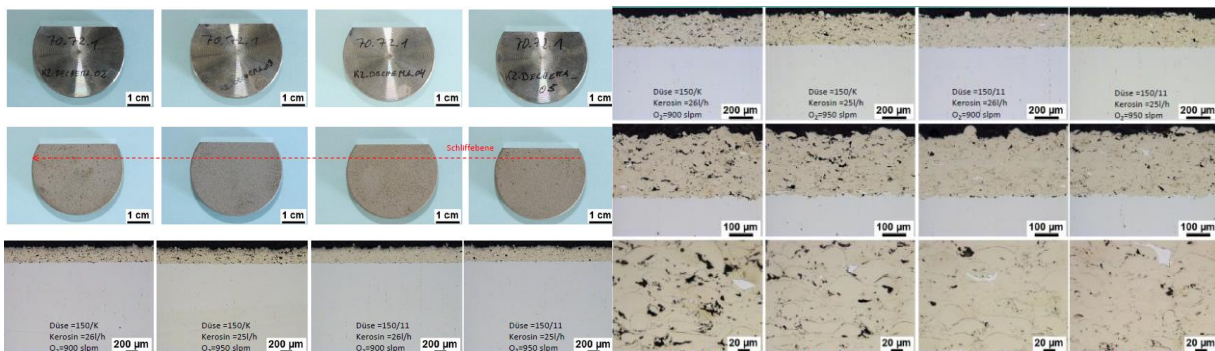
*Statische Korrosionsversuche in einer Chlor- und Wasserdampf-reichen Atmosphäre:*

- Es wurden weniger Abplatzungen nach 1122 h im Vergleich zu 332 h beobachtet. Für Fe-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, Fe-Mo<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> und FeNi-Mo<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> wurden sehr geringe Mengen an abgeplatzten Korrosionsschichten beobachtet.
- Korrosionsverhalten je nach Zusammensetzung
  - Fe- und FeNi-Basis mit Mo<sub>2</sub>Si<sub>9</sub> und Mo<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> verhalten sich ähnlich
  - FeNi-Mo<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> zeigt eine höhere Massenänderung als Fe-Mo<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>, während FeNi-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> eine niedrigere Massenänderung als Fe-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> zeigt
  - Fe-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> und Fe-Mo<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> sind vergleichbar
  - IN625 ist sehr beständig (d.h. keine messbare Massenänderung) in Abwesenheit der Abrasion
  - Si bzw. Ni haben einen positiven Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Im Bereich mit feinerem Gefüge scheint sich eine nahezu durchgehende Si-Oxidschicht gebildet zu haben.
- Zur Entfernung der Korrosionsprodukte durch Ätzen der Proben im Anschluss an die Auslagerung und die anschließende Ermittlung der mittleren Korrosionsgeschwindigkeit (BAM, DFI), lässt sich folgendes sagen:
  - Die Korrosionsrate ist ähnlich für FeNi-Basis unabhängig vom Si-Gehalt und Fe-Basis mit Mo<sub>2</sub>Si<sub>9</sub>. Das liegt daran, dass unter der Verwendung dieser Lösung eher die obere Fe-Oxidschicht abgetragen wird. Die darunterliegenden Korrosionsprodukte werden nicht entfernt.
  - Für die Fe-Basislegierungen scheint die Lösung zwar besser jedoch nicht ausreichend geeignet zu sein. Es wurde beobachtet, dass die Erhöhung des Si-Anteils mit einem geringeren Massenabtrag korreliert.

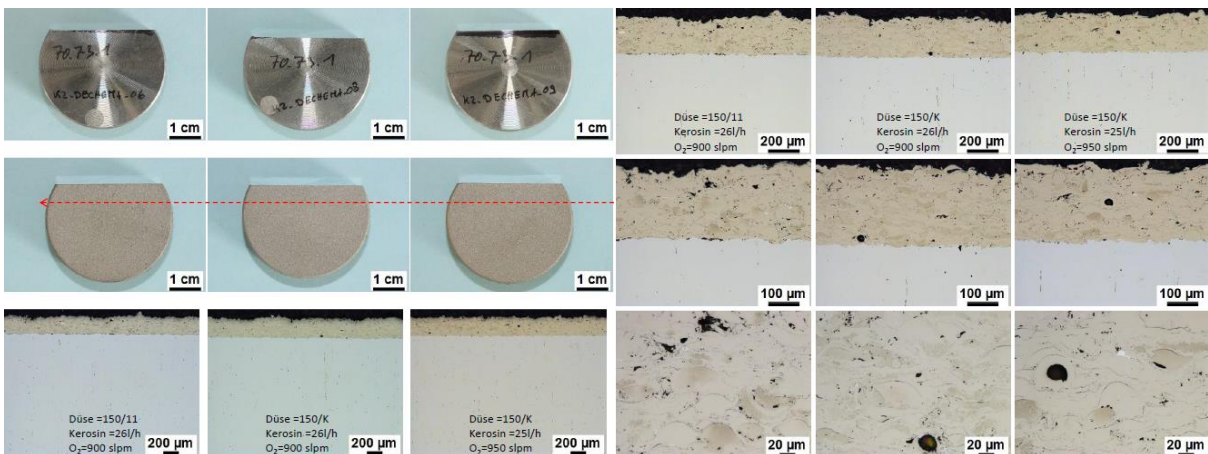
- Die äußeren Korrosionsschichten werden nicht ausreichend abgetragen. Dagegen greift die Lösung auch den metallischen Bulk in erheblichem Maße an, sobald die teilweise schützende Korrosionsschicht durchbrochen ist. Die Ergebnisse werden daher erheblich verfälscht und sind insgesamt für eine Quantifizierung des Masseabtrages ohne Optimierung der Methode nicht sinnvoll anwendbar.

#### 4.4 Herstellung thermisch gespritzter Schichten

Jeweils eine neu entwickelte Eisenbasis- und eine Eisen-Nickelbasislegierung wurden auf Stahl C45 mittels HVOF thermisch durch die Firma GTV gespritzt. Es wurden Legierungen mit hohem Si-Gehalt ausgewählt, da diese gegenüber der abrasiven Beanspruchung die beste Beständigkeit gezeigt hatten. Zum Einsatz kam Fe-2Mo-2Nb-2W-9Si-2B (Abbildung 29) und Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-9Si-2B (Abbildung 30). Die Schichtoptimierung erfolgte anhand metallographischer Analyse von Querschliffen. Hierzu wurden die HVOF-Proben am ungeätzten Querschliff untersucht. Die untere Grenze der erfassten Poren lag bei einer Porengröße von  $2\mu\text{m}^2$ . Die mittleren HVOF-Schichtdicken liegen zwischen 223 und  $260\mu\text{m}$ . Die je nach Düseneinsatz unterschiedliche Porosität erreicht mittlere Werte zwischen  $<1,0\%$  (Düse 200/11) und maximal  $6,6\%$  (150/K Düse).



**Abbildung 29:** HVOF-beschichtete Proben mit Fe-2Mo-2Nb-2W-9Si-2B als Beschichtung und C45 als Substrat. Rechts Querschliffe der Schichten.



**Abbildung 30:** HVOF-beschichtete Proben mit Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-9Si-2B als Beschichtung und C45 als Substrat. Rechts Querschliffe der Schichten.

#### 4.5 Auslagerung im Feldversuch

Bulkproben aus Fe-2Mo-2Nb-2W-9Si-2B und Fe-30Ni-2Mo-2Nb-2W-9Si-2B wurden versuchsweise durch die Firma Qualovis im Vergasungsreaktor des Q-PowerGen eingesetzt. Bei dieser Versuchsanlage handelt es sich um einen Festbettreaktor, in dem ein Biomassevergasungsprozess im Gleich- bzw. Kreuzstrom von Feststoff und Gas betrieben wird. Als Vergasungsmittel wird Luft eingesetzt. Das dabei gewonnene Generatorgas wird verbrannt und die Heißgase zur Strom- und Wärmegewinnung genutzt. Die Anlage erzeugt 36 kW Strom und 120 kW Wärme bei einem Verbrauch von 50 kg Holzhackschnitzeln / Stunde.



**Abbildung 31:** Einbausituation für gespritzte Proben im Vergasungsreaktor PowerGen der Fa. Qualovis. Oben die Referenz Alloy 625, darunter die Fe-Basis, ganz unten die FeNi-Basislegierung.



**Abbildung 32:** Haltebleche nach Ausbau aus der Versuchsanlage nach ca. 4,5 Monaten. Links der Halter aus **Abbildung 31**, bei dem nur die Referenz den Versuch überdauert hat. Rechts Reste der Proben am Halter 4, der ohne Referenz eingesetzt worden war.

Die Proben wurden im Reaktor unmittelbar in der Nähe von Luftenlassbauwerken durch löten auf insgesamt 4 Halterblechen positioniert (Abbildung 31). Die Lötarbeiten wurden durch die Firma Vakuumschmelze als VAW-Leistung erbracht. Um die Bildung von HotSpots zu vermeiden waren die Luftstrahlen jedoch nicht direkt auf die Proben gerichtet. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Referenz (IN625) auf gleiche Art befestigt.

Die Proben wurden nach ca. 140 Tagen wieder aus der Versuchsanlage entnommen. Die Proben waren während der Versuche verloren gegangen, vermutlich wegen eines Versagens der Lötung. Durch Si kann die Anbindung deutlich herabgesetzt werden, so dass die Proben offenbar nicht gehalten haben. Allein die Referenz war noch zu finden.

## 5 Zusammenfassung

### *Statische Korrosionsversuche:*

Die Auslagerungstests wurden hauptsächlich bei einer Temperatur von 550°C durchgeführt. Diese Temperatur entspricht einem Praxiszielwert in der Bestrebung der Prozeßeffizienzsteigerung. Die Auslagerungsdauer wurde zwischen 115 und über 1000 (maximale Dauer für Model-legierungen 1152 h und für Referenzlegierung 1344 h) h variiert:

20 Proben (thermisch behandelt vor der Auslagerung) wurden über 1122 h ausgelagert. Es sind weniger Abplatzungen im Vergleich zu den kürzeren Auslagerungszeiten (332 h) zu beobachten. Die geringsten Abplatzungen ergeben sich bei den Zusammensetzungen Fe-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, Fe-Mo<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> und FeNi-Mo<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>. Für die Massenänderungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung halten wir Folgendes fest:

- Fe- und FeNi-Basis mit Mo<sub>2</sub>Si<sub>9</sub> und Mo<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> verhalten sich ähnlich

- FeNi-Mo<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> zeigt eine höhere Massenänderung als Fe-Mo<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>
- FeNi-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> zeigt eine niedrigere Massenänderung als Fe-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>
- Fe-Mo<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> und Fe-Mo<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> vergleichbar
- IN625: keine messbare Massenänderung
- Si bzw. Ni haben einen positiven Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit
- Si-“Barrieren Effekt“ verstärkt im Bereich mit feinerem Gefüge

Der positive Einfluss von Si auf die Beständigkeit der Modelllegierungen auf Fe- bzw. FeNi-Basis kann auch unter aggressiven Bedingungen (HCl-Atmosphäre, Wasserdampf) bestätigt werden. Die Referenzlegierung zeigt die niedrigste Massenzunahme, was in statischen Korrosionsversuchen auch zu erwarten ist, weil – z.Z. – die vollmaterialähnlichen Laserauftragsschichten aus IN625 als eine der besten Lösungen (wenn auch sehr kostenintensiv) für den Korrosionsschutz in Cl-reichen thermochemischen Prozessen. Das Verhalten der Modelllegierungen mit 3 Gew.-% Si (d.h. wenig Si) zeigt, dass Ni definitiv zu einer Verringerung der Massenzunahme in diesem Fall beiträgt. Darüber hinaus führt die Erhöhung des Mo-Gehaltes sowohl bei Fe- als auch bei FeNi-Werkstoffen zu keiner signifikanten Änderung der Massenzunahme. Bei den Modelllegierungen mit Si-Anteilen über 6 Gew.-% verringert sich der positive Einfluss von Ni auf die Massenzunahme. Die Fe- und FeNi-Basis neu entwickelten Materialien mit 9 Gew.-% zeigen eine vergleichbare Leistung; damit ein wichtiger Aspekt bezüglich der Wirtschaftlichkeit der Anlagen.

#### *Korrosions-Abrasions-Versuche:*

Korrosions-Abrasions-Versuche im Pendelrohrföfen über 1152 h (Cl aus der Asche): Die FeNi-Legierung mit wenig Si zeigte eine negative Massenänderung. Die Fe-Legierung mit ähnlichen Anteilen an anderen Elementen zeigte eine positive Massenänderung, die vermutlich durch die erhöhte Korrosionsschichtdicke im Vergleich zur ähnlichen FeNi-Legierung zu erklären ist. Tendenz: Dünne Korrosionsschichten (FeNi-Legierung) und wenig Si (d.h. 3 Gew.-%) sorgen für geringe Abrasionsbeständigkeit. Bei Si >3 Gew.-% bleibt die Massenänderung sowohl in Fe- als auch in FeNi-Basis positiv. FeNi-Mo<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>: Ein erster Vergleich zwischen Pendelrohr- und Wirbelschichtversuch erfolgte unter den gleichen Bedingungen. Die negative Massenänderung in der Wirbelschicht weist auf einen starken Einfluss auf den Abrasionsmechanismus hin. Es wurden keine Agglomeration der Asche sowie keine „Ablagerungen“ auf den Proben beobachtet. Durch die Abrasion sind eventuelle Abplatzungen der Oxidschichten nicht sichtbar und nicht quantifizierbar.

Korrosions-Abrasions-Versuche im Pendelrohrföfen über 72/300 h (HCl-Atmosphäre): Sämtliche Proben mit Ausnahme der Referenz (IN 625) weisen schon nach kurzer Versuchsdauer (72 h) starke Verkrustungen, auf, bei denen es sich jedoch nicht um Anbackungen der verwendeten Kesselasche sondern überwiegend um aus den Proben stammende Fe- bzw. Ni-Verbindungen (Chloride, Oxychloride, Oxide) handelt. Eine Gewichtsbestimmung ist nicht sinnvoll durchführbar. Die mikroskopische Auswertung ergab starke Korrosionsschäden an allen Proben außer der Referenz; eine Tendenz ist nicht erkennbar, lediglich eine Fe-Legierung mit 3 Si war vergleichsweise weniger angegriffen. Die mit Abstand geringste Schädigung weist die Referenz auf.



Korrosions-Abrasions-Versuche im Wirbelschichtofen über 1152 h (Cl aus der Asche): Hier ist der Einfluss der Abrasion deutlich erhöht. Einzig die Legierungszusammensetzung FeNi-Si<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub> zeigt eine positive Massenänderung. Ein quantifizierbarer Vergleich zwischen der Abrasion im Pendelrohr- bzw. im Wirbelschichtofen ist im Rahmen des Projekts nicht möglich.

#### *Legierungsschichten:*

GTV-Proben HVOF: Als Leistung Dritter wurden Fe-2Nb2W2B-2Mo-9Si und Fe-30Ni-2Nb2W2B-2Mo-9Si Pulver durch das KMU GTV hergestellt. Die Pulver wurden einseitig mittels HVOF auf ein geeignetes Substrat (C45) aufgetragen. Es wurden Schichten mit einer Porosität zwischen 0,8 – >6% und einer Schichtdicke von ca. 250 µm erzeugt.

Schichten nach Lichtbogenspritzverfahren: Teile des hergestellten Pulvers wurden für einen Versuch zur Herstellung von Fülldrähten bzw. Schichten mittels Lichtbogenspritzen von JB Industriemontage verwendet. Hierzu wurden zwei Fe-Basislegierungen zu Fülldrähten verarbeitet und anschließend mit dem Lichtbogenspritzverfahren auf verschiedene Stähle bzw. auf zwei Thermoelemente aufgebracht. Die Ausführung entsprach der gängigen Praxis des beteiligten Betriebes. Die Beständigkeit dieser Beschichtungen gegenüber HCl- und Wasserdampf wurde im Rahmen eines stationären Korrosionsversuchs beim DFI bei 550°C für länger als 1000 h überprüft. Die Analyse zeigt Angriffe auf das Grundmaterial nur an Stellen wo die Beschichtung nicht optimal aufgetragen wurde. Die Analyse der „as received“ Schichten zeigt keine besonderen Defekte, die durch die neuartige Zusammensetzung der Schichten zu erklären sind. Eine Schichtoptimierung konnte aus Zeitgründen nicht im Rahmen dieses Vorhabens erfolgen. Die beschichteten Thermoelemente befinden sich zurzeit in einer Biomasseverbrennungsanlage der Firma Danpower, d.h. bei PD Energy GmbH in Bitterfeld, für Auslagerung.

#### *Feldversuch:*

Neu entwickelte Legierungen mit einem hohen Si-Anteil wurden in einem 140tägigen Feldversuch als Bulkproben in einem Biogasreaktor beim KMU Qalovis auf Korrosionsbeständigkeit getestet. Die Befestigung der Proben an den Trägern wurde als VAW-Leistung von der Firma Vacuumschmelze erbracht. Der Versuch zeigt, dass auch die Fügetechnik für derartige hoch Si- und B-haltige Werkstoffe optimiert werden muss.

## **6 Ausblick**

Die Projektergebnisse zeigen, dass der kombinierte korrosiv-abrasive Angriff vor allem für Cr-haltige Werkstoffe mit einem geringen Si-Anteil einen signifikanten Einfluss auf der Korrosionsschicht hat. Durch die Erhöhung des Si-Anteils konnte die Abrasionsbeständigkeit der neu entwickelten Fe- und FeNi-Basis Legierungen im Vergleich zum Referenzmaterial IN 625 verbessert werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass FeNi-Legierungen mit hohem Si-Anteil potentiell beständige Werkstoffe darstellen. Ein spezieller Mo-Einfluss konnte dagegen in keinem der oben erwähnten Experimente beobachtet werden.

tet werden. Es wird interessant, wie sich die technisch gespritzten Schichten hinsichtlich ihres Korrosionswiderstands verhalten werden.

## 7 Literaturverzeichnis

1. Potenzialatlas "Bioenergie in den Bundesländern" veröffentlicht durch die Agentur für erneuerbare Energien (<http://www.unendlich-viel-energie.de/index.php?id=655>), Januar 2013
2. Wang B. "Erosion-corrosion of coatings by biomass-fired boiler fly ash", *Wear*, Volume 188, Issues 1–2 (1995) 40-45
3. Kaltschmidt M., Hartmann H., Hofbauer H. „Energie aus Biomasse“ Springer Verlag 2009
4. Spiegel, W. & Herzog, Th. (2000): „Betriebserfahrungen mit auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen („Cladding“) im Verdampferteil von MVA's in Bezug auf Werkstoffschädigung bzw. Funktionsversagen“ Vortrag zum Jünger+Gräter Forum im Müllheizkraftwerk Burgkirchen, November 2000 [verfügbar unter [www.chemin.de](http://www.chemin.de)]
5. Luo W., Liu Z., Wang Y., Yang R. „High Temperature Corrosion Behaviors of the Superheater Materials“, *Procedia Engineering* 36 (2012) 212-216
6. Uusitalo M.A., Vuoristo P.M.J. Mäntylä T.A. "Elevated temperature erosion-corrosion of thermal sprayed coatings in chlorine-containing environments" *Wear* (2002) 586-594
7. Uusitalo M.A., Vuoristo P.M.J. Mäntylä T.A. "High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits" *Corrosion Science* 46 (2004) 1311-1331
8. Dahl J., Obernberger I. „Evaluation of the combustion characteristics of four perennial energy crops“, 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10-14 May 2004, Rome, Italy
9. Porbatzki, D.; Stemmler, M.; Müller, M.: Release of inorganic trace elements during gasification of wood, straw, and *miscanthus*, *Biomass Bioenerg* 35 (2011), S. 79 – 86
10. Bender R., Schütze M. "The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres" I and II, *Materials and Corrosion* 54 (2003) 567–586
11. C. T. Kang, F. S. Pettit, N. Birks: Mechanisms in the simultaneous erosion-oxidation attack of nickel and cobalt at high temperature *Metallurgical Transactions A* 18-10, (1987), 1785–1803

## 8 Veröffentlichungen

### Vorträge

- R. Pflumm, M.C. Galetz, B. Adamczyk, C. Adam, "Influence of Silicon and Refractory Metals on the Corrosion-Erosion Mechanisms under Biomass Firing Conditions", EUROCORR, Graz, Austria, 06.09.-10.09.2015
- R. Pflumm, M.C. Galetz, B. Adamczyk, "Entwicklung Chrom-freier Hochtemperatur-Schutzschichten zur energetischen Verwertung von Biomasse", 4. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts, Frankfurt am Main, Deutschland, 09.12.2015
- K. Armatys, B. Adamczyk, C. Adam, R. Pflumm, M.C. Galetz, "Corrosion and abrasion resistant protective coatings for biomass combustion", World Sustainable Energy Days 2016, Wels/Austria, 24.02 – 26.02.2016
- R. Pflumm, M.C. Galetz, K. Armatys, B. Adamczyk, "Corrosion-erosion behavior of Fe- and FeNi-based coating materials containing silicides and borides under biomass-firing conditions", EUROCORR, Montpellier, France, 11.09.-15.09.2016

## **Poster**

- K. Armatys, B. Adamczyk, C. Adam, R. Pflumm, M.C. Galetz, "Corrosion and abrasion resistant protective coatings for biomass combustion", World Sustainable Energy Days 2016, Wels/ Austria, 24.02 – 26.02.2016

## **Zeitschriften**

DFI: es sind zwei Publikationen in Vorbereitung.

## **Schutzrechte**

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

## **9 Förderhinweis**

Das Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.