

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18370 N

Thema

Entwicklung eines Lebensdauermodells für Überhitzerrohre bei Verbrennung veredelter Biomassebrennstoffe in Kraftwerken, Industriefeuerungen (Mitverbrennung) und dezentralen Anlagen (Biomasse-Monoverbrennung)

Berichtszeitraum

01.06.2016 – 31.08.2019

Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Forschungseinrichtung(en)

Forschungsstelle 1: DECHEMA-Forschungsinstitut

Forschungsstelle 2: Universität Stuttgart, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik

Stuttgart, 25.11.2019


Dipl.-Ing. Jörg Maier

Frankfurt, 29.11.2019


PD Dr.-Ing. Mathias C. Galetz

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

Kurzfassung

Im Zuge der Energiewende hin zu erneuerbaren Energien kommt auch der Mitverbrennung von Biomasse in bestehenden, fossil befeuerten Kraftwerken zur Grundlastsicherung und zur Verringerung des CO₂-Ausstoßes immer größere Bedeutung zu. Vor diesem Hintergrund bestand das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens (IGF-Nr. 18370 N) zum einen darin, ein besseres Verständnis des Werkstoffverhaltens unter den komplexen Korrosionsprozessen bei Zufeuerung von Biomasse zu entwickeln. Zum anderen stand die Entwicklung und Applikation schützender Beschichtungen im Fokus des Vorhabens, um diese in Biomasse-Verbrennungsatmosphären auch oberhalb von Temperaturen von etwa 500°C verwenden zu können.

Im Rahmen des Projekts wurden daher zunächst verschiedene praxisrelevante Biomassebrennstoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Verbrennungseigenschaften bei Feuerung in unterschiedlichen Anteilen gemeinsam mit Kohle charakterisiert. Die Feuerungsversuche wurden an einer 500 kW Staubverbrennungsanlage des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart durchgeführt. Hierbei wurden die Prozessparameter experimentell und analytisch bestimmt und stellen somit hilfreiche Anhaltspunkte für die Zufeuerung von Biomasse in bestehenden Kohlekraftwerken dar. Zusammen mit den generierten Verbrennungaschen wurden die Prozessdaten dem DECHEMA-Forschungsinstitut für Auslagerungsversuche in Hochtemperaturöfen mit Laufzeiten bis zu 1900 h zur Verfügung gestellt. Mittels der Laborversuche konnten verschiedene Biomasseverbrennungsbedingungen realitätsnah simuliert und Stähle, die üblicherweise für Überhitzerrohre in bestehenden Kraftwerken verwendet werden, zusammen mit unterschiedlichen Diffusionsbeschichtungskonzepten hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit untersucht werden. Um ein aussagekräftiges Ranking erstellen zu können, wurden neben dem ferritisch-martensitischen Kraftwerksstahl X20CrMoV12-1 als Beschichtungssubstrat zusätzlich Proben des hochlegierten Austenits DMV 310 N als unbeschichteter Referenz getestet. Zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit des ferritisch-martensitischen Grundwerkstoffs wurde im vorliegenden Projekt eigens eine neuartige Diffusionsschicht aus kombinierter Vernickelung und Chromierung entwickelt. Während die Vernickelung verbesserten Schutz gegen Chlorangriff bietet, wird die Widerstandsfähigkeit des Substrats gegen Schwefelangriff durch Erhöhung des Chromgehalts gesteigert. Aus den experimentellen Ergebnissen der Auslagerungen wurde ein Lebensdauermodell ausgearbeitet, anhand dessen sich Aussagen zur Haltbarkeit der Werkstoffe sowie der Beschichtungen unter verschiedenen Verbrennungsszenarien (unterschiedliche Temperaturen und Mitverbrennungsanteile) treffen lassen. Zudem ließen sich aus der Analyse des Degradationsbildes der Stähle und Beschichtungen grundlegende Erkenntnisse über auftretende Korrosionsmechanismen, den Einfluss verschiedener korrosiver Spezies sowie des Einflusses einzelner Elemente auf die Beständigkeit der Beschichtungen gewinnen.

Weiterhin wurden Möglichkeiten untersucht, Diffusionsbeschichtungen mit Metallschlicker direkt am Einsatzort und unter Umgebungsatmosphäre auf Überhitzerrohre aufzubringen. Durch Weiterentwicklung des Applikationsprozesses im Projektverlauf konnte die abschließende Eindiffusion des Metallschlickers im Labormaßstab bereits defektfrei an Umgebungsluft durchgeführt werden. Im nächsten Schritt kann somit eine Applikation direkt in bestehenden Anlagen erprobt werden.

„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.“

**Entwicklung eines Lebensdauermodells für
Überhitzerrohre bei Verbrennung veredelter
Biomassebrennstoffe in Kraftwerken, Industriefeuerungen
(Mitverbrennung) und dezentralen Anlagen
(Biomasse-Monoverbrennung)**

von

M.Sc. T.M. Meißner
PD Dr.-Ing. M.C. Galetz

DECHEMA-Forschungsinstitut
Frankfurt am Main

und

Dipl.-Ing. (FH), M.Eng. E. Miller
Dipl.-Ing. J. Maier

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart
Stuttgart

DECHEMA e.V.
Frankfurt am Main 2019

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Anlass des Forschungsvorhabens..... | 1 |
| 2 | Aktueller Kenntnisstand..... | 3 |
| 2.1 | Biomasse – Herausforderungen der Mitverbrennung und Aschebeschaffenheit | 4 |
| 2.2 | Korrosion in konventionell befeuerten Kraftwerken und bei Biomasse-(Mit)Verbrennung | 6 |
| 2.3 | Schutzkonzepte zur Korrosionsvermeidung..... | 10 |
| 3 | Experimentelles Vorgehen | 13 |
| 3.1 | Werkstoffauswahl und -vorbehandlung..... | 13 |
| 3.2 | Beschichtungsherstellung | 13 |
| 3.2.1 | Verfahren zur Vernickelung | 13 |
| 3.2.2 | Chromieren mittels Packzementierverfahren | 14 |
| 3.2.3 | Alitieren mittels Schlickerverfahren | 15 |
| 3.3 | Brennstoffauswahl und -aufbereitung | 16 |
| 3.3.1 | Brennstoffauswahl..... | 16 |
| 3.3.2 | Brennstoffaufbereitung | 18 |
| 3.4 | Feuerungsversuche und Charakterisierungsmethoden | 20 |
| 3.4.1 | Staubfeuerungsanlage | 20 |
| 3.4.2 | Messtechnik und Probenahme | 22 |
| 3.5 | Auslagerungsversuche im Labor..... | 24 |
| 3.5.1 | Korrosionsbeschleunigende Kurzzeitversuche | 25 |
| 3.5.2 | Langzeitauslagerungen unter realen Aschen | 26 |
| 3.6 | Probencharakterisierung und Nachuntersuchungen | 26 |
| 4 | Darstellung der Ergebnisse und Diskussion | 28 |
| 4.1 | Beschichtungsentwicklung und -charakterisierung | 28 |
| 4.1.1 | Beschichtungen auf X20CrMoV12-1 | 28 |
| 4.1.2 | Beschichtungen auf DMV 310 N | 31 |
| 4.2 | Korrosionsbeschleunigende Auslagerungsversuche | 32 |
| 4.3 | Beschichtungsoptimierung..... | 34 |
| 4.3.1 | Weiterentwicklung Beschichtung X20 + Ni-P+Cr zu geringeren Phosphorgehalten | 34 |
| 4.3.2 | Durchführung des Schlicker-Prozesses an Luft | 35 |
| 4.4 | Feuerungskampagnen und Ascheerzeugung | 37 |
| 4.4.1 | Charakterisierung der eingesetzten Brennstoffe..... | 38 |
| 4.4.2 | Bestimmung der Feuerungsatmosphäre | 39 |
| 4.4.3 | Charakterisierung der Versuchsaschen | 40 |
| 4.4.4 | Feldversuche mit Werkstoffen und Beschichtungen | 44 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.5 | Langzeitauslagerungen unter realen Aschen | 45 |
| 4.5.1 | X20CrMoV12-1 und DMV 310 N | 45 |
| 4.5.2 | Beschichtungen unter 100% Kohle, 650°C..... | 47 |
| 4.5.3 | Beschichtungen unter 100% Stroh, 550°C | 48 |
| 4.5.4 | Beschichtungen unter 100% Stroh, 650°C | 48 |
| 4.5.5 | Schlussfolgerungen | 52 |
| 4.6 | Erstellung des Lebensdauermodells..... | 54 |
| 4.6.1 | Methodik und Anwendung auf unbeschichtete Werkstoffe | 54 |
| 4.6.2 | Plausibilitätsprüfung anhand von Vergleichsdaten | 57 |
| 4.6.3 | Lebensdauermodell Beschichtungen | 59 |
| 5 | Zusammenfassung | 62 |
| 6 | Ausblick..... | 64 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 65 |
| 8 | Projektbezogene Veröffentlichungen | 71 |
| 8.1 | Vorträge..... | 71 |
| 8.2 | Poster | 71 |
| 8.3 | Zeitschriften | 71 |
| 8.4 | Schutzrechte..... | 71 |

1 Anlass des Forschungsvorhabens

Mit dem Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) setzte sich die Bundesregierung zum Ziel, die Treibhausgasemissionen zu verringern. Nach der EEG-Novelle 2017 sollen im Jahr 2025 40 bis 45 Prozent des Stroms aus erneuerbarer Energie stammen. In gleicher Form sind Ziele für die Jahre 2035 und 2050 mit 55 bis 60 beziehungsweise mindestens 80 Prozent festgelegt [1]. Die Minderung der CO₂-Emissionen im Strom- und Wärmesektor ist weltweit eine wichtige Anforderung, da die CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre ansteigen und damit negative Auswirkungen wie Klimawandel und globale Erwärmung verbunden sind.

Die Integration hoher Anteile fluktuierender Energiequellen wie Wind und Photovoltaik bringt jedoch große Herausforderungen mit sich und erfordert eine weitgehende Umgestaltung des Energieversorgungssystems. Da Strom in großem Umfang bislang nicht speicherbar ist, müssen für eine zuverlässige Versorgung Angebot und Nachfrage an Strom jederzeit ausgeglichen sein [2]. Parallel zur Entwicklung der Energiequellen aus Sonnenlicht und Wind wird daher die Stromerzeugung in Dampfkraftwerken auch in der näheren Zukunft einen wesentlichen Beitrag zur Energiegewinnung leisten. Die Bundesregierung hat im Sommer 2018 die Kommission „Wachstum, Strukturwandel und Beschäftigung“ (KWSB) eingesetzt, die in ihrem Abschlussbericht von Januar 2019 einen konkreten Plan für eine schrittweise Reduzierung und Beendigung der Kohleverstromung bis spätestens 2038 vorgeschlagen hat (Abbildung 1.1). Dies betrifft die deutschen Kohlekraftwerke, deren Leistung im Jahr 2017 noch 42,5 Gigawatt (GW) betrug. Die KWSB rät dazu, die Kohlekraftwerksleistung bis zum Jahr 2038 auf null zu reduzieren. Als Zwischenschritte sind Leistungen von 30 GW im Jahr 2022 und 17 GW im Jahr 2030 vorgesehen [3]. Damit entfällt bereits in naher Zukunft ein wichtiger Pfeiler im Angebot grundlastfähiger Stromerzeugungstechnologien.

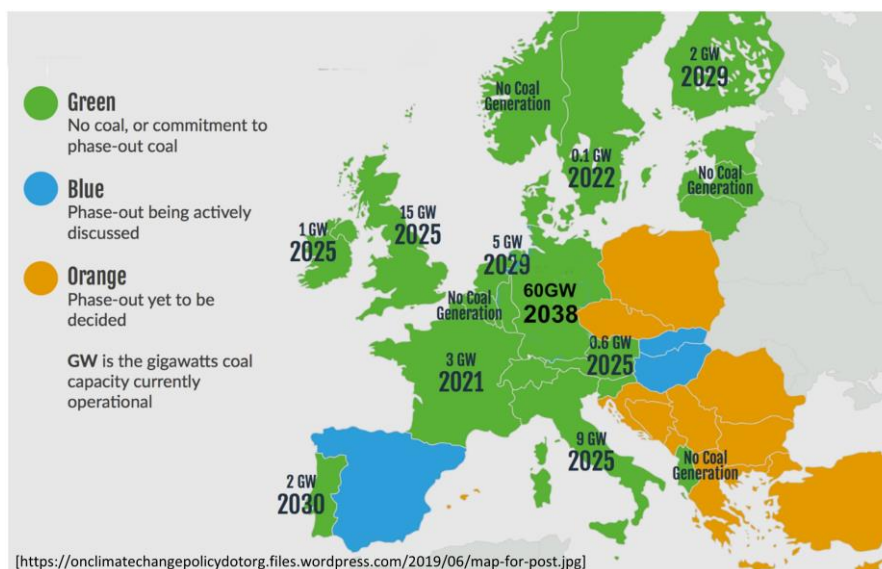


Abbildung 1.1: Situation der Energiegewinnung aus Kohleverbrennung in Europa, Stand Juni 2019

Die (Mit-)Verbrennung von Biomasse in Kohlestaub-gefeuerten Anlagen zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung ist ein anerkannter Ansatz, die CO₂-Emissionen zu reduzieren, da Biomasse als CO₂-neutral eingestuft wird. Während durch die Technologie zusätzlich Grundlastversorgung gewährleistet werden kann, bietet sich für Kraftwerksbetreiber potentiell die Möglichkeit, bestehende Kraftwerke langfristig unter Feuerung von Biomasse weiterzubetreiben. In Anlagen mit hohen elektrischen Wirkungsgraden oder hohen Gesamtwirkungsgraden kann sie zudem effizient eingesetzt werden [4].

Die regional und saisonal verfügbare landwirtschaftliche Biomasse, wie Getreidestroh, ist einer der potentiellen nicht-holzartigen Biomassekraftstoffe, die aktuell umfassend untersucht werden. Darüber hinaus ist ein großer Teil der biogenen Abfälle, wie tierische Abfälle/Dünger, Abfälle aus der Lebensmittelindustrie usw., potenzielle Brennstoffquelle. Allerdings erfordert der Abfall in vielen Fällen bestimmte Vorbehandlungsschritte, um seine Lagerungs- und Brennstoffeigenschaften zu verbessern. Die Torrefizierung von Biomasse gilt als vielversprechende Technologie zur Förderung der großtechnischen Umsetzung von Bioenergie. Das durch die Torrefizierung getrocknete, geröstete Produkt ist stabil, spröde und wasserfest. Dies ermöglicht eine wesentlich einfachere Vermahlung, reduziert das Risiko einer Selbstentzündung und eines biologischen Abbaus bei der Lagerung. Durch die Kombination von Torrefizierung mit Pelletierung oder Brikettierung können Biomasse-Materialien in einen hochenergetischen Rohstoff-Festbrennstoff oder Bioenergieträger mit verbessertem Verhalten bei (Fern-)Transport, Handhabung und Lagerung sowie mit überlegenen Eigenschaften in vielen wichtigen Endanwendungen umgewandelt werden [5]. Die hydrothermale Karbonisierung wandelt Biomasse in kohlenstoffreiche, braunkohlenähnliche Produkte um und ist eine bewährte Vorbehandlungstechnik für biogene Nassabfälle [6].

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der zum Einsatz kommenden veredelten Biomasse mit ihren trotz Vorbehandlung weiterhin hohen Chlor- und Alkalien- bzw. Schwermetallgehalten herrschen hochkorrosive Bedingungen, die an die eingebauten metallischen Komponenten der Feuerungskessel höchste Anforderungen stellen. Daher liegt derzeit in vielen Kohlekraftwerken der Mitverbrennungsanteil der Biomasse bei 10% und die Befuerung erfolgt bei verhältnismäßig geringen Überhitzer-Temperaturen ($< 500^{\circ}\text{C}$), um die Oberflächentemperaturen der metallischen Komponenten und damit die Werkstoffschädigungen durch Hochtemperaturkorrosion zu begrenzen [7].

Werden zur Erhaltung der Effizienz aber gleichzeitig hohe Prozesstemperaturen beibehalten, so stellt die korrosive Atmosphäre selbst bei vorbehandelten und veredelten Biomassen eine immense Herausforderung für die Werkstoffbeständigkeit dar.

Die Beurteilung metallischer Werkstoffe in der Rauchgasatmosphäre bei geänderten Feuerungsbedingungen durch Biomasse-(Mit)Verbrennung stand im Fokus dieses Projekts. Untersuchungen zeigen, dass die bisher oftmals in Steinkohlefeuerungen eingesetzten ferritisch-martensitischen Stähle mit niedrigen Chrom- und Nickelgehalten ein unzureichendes Hochtemperaturkorrosionsverhalten aufweisen. Für den Korrosionsschutz von metallischen Bauteilen in Kraftwerken wurden bisher verschiedene Methoden untersucht wie z. B. das thermische Spritzen oder Auftragsschweißen von Nickellegierungen als Barriere zwischen ungeschützten Metalloberflächen und aggressiver Prozessumgebung. Der Einsatz von Nickelbasislegierungen ist aufgrund des Kostenfaktors nur begrenzt möglich. Gegenüber gängigen Auflageschichten zeichnen sich Diffusionsbeschichtungen durch ihre sehr gute Haftung auf dem Werkstoff aus. Vor allem aber lässt sich durch sie in der Bauteiloberfläche eine Reservoirphase an oxidbildenden Elementen wie Cr, Al, Si oder Ni erzeugen, die selbstständiges Ausheilen im Falle von Rissbildung und Deckschichtabplatzungen ermöglicht. Verfahren zur Aufbringung solcher Diffusionschichten sind beispielsweise das Packzementier- sowie das Schlickerverfahren. Ziel des Projekts war die Bewertung ihres Einflusses auf die Erhöhung der Lebensdauer der Werkstoffe unter Hochtemperaturkorrosion in Folge der Mitverbrennung veredelter Biomasse.

2 Aktueller Kenntnisstand

Wärmetauscher und Kesselrohre in Verbrennungskraftwerken sind bedingt durch das Zusammenspiel aus korrosiven Ablagerungen und aggressivem Rauchgas mit den metallischen Werkstoffoberflächen bei gleichzeitig hohen Temperaturen von Hochtemperaturkorrosion betroffen. Diese tritt in Form der sogenannten „rauchgasseitigen Korrosion“ (Englisch: fireside corrosion) insbesondere am Überhitzer-system auf (siehe schematische Darstellung eines konventionellen Kohlekraftwerks in Abbildung 2.1), da dort mitunter die höchsten Temperaturen an den metallischen Werkstoffen vorliegen.

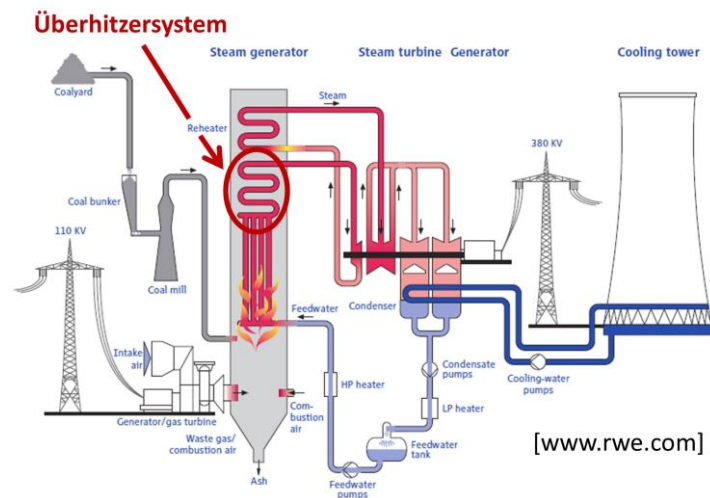


Abbildung 2.1: Schema eines Kohlekraftwerks mit Markierung des von rauchgasseitiger Korrosion betroffenen Wärmetauschers

Je nach Zusammensetzung des Ausgangsbrennstoffs entstehen während der Verbrennung unterschiedlichste Verbindungen und werden im Feuerraum des Dampferzeugers freigesetzt. Diese können, abhängig von der Temperatur der Werkstoffoberflächen und des Verbrennungsgases sowie der Rauchgasführung, auf den metallischen Oberflächen der Bauteile und Wärmetauscher kondensieren und sich dort in Form von Ablagerungen absetzen. Die Zusammensetzung dieser Ablagerungen und der Rauchgasatmosphäre entscheidet maßgeblich über die auftretende Werkstoffdegradation. Besonders korrosionsfördernde Ablagerungen sind Salze wie etwa Natrium-/Kalium-Sulfate gemeinsam mit ihren Chloriden, Vanadate sowie Sulfate von Schwermetallen wie z.B. Blei und Zink. Im Gegensatz zu üblichen Kohlen weisen Biomassebrennstoffe erhebliche Variation in ihrer Zusammensetzung mit allgemein deutlich höheren Gehalten solch korrosiver Spezies auf.

Das folgende Kapitel 2.1 widmet sich zunächst der Beschaffenheit von Biomassebrennstoffen, ihren Verbrennungscharakteristika und der Aschebeschaffenheit sowie Veredelungsmethoden. Auf Basis dessen werden Korrosionsmechanismen in vorwiegend schwefelhaltigen Kohleverbrennungsumgebungen sowie der Chlor- und Alkalien-haltigen Biomasse-(Mit)Verbrennung diskutiert (Kapitel 2.2). Abschließend thematisiert Kapitel 2.3 Konzepte zum Schutz metallischer Werkstoffe vor Korrosion durch die beschriebenen Mechanismen mittels Hochtemperaturbeschichtungen.

2.1 Biomasse – Herausforderungen der Mitverbrennung und Aschebeschaffenheit

Der Anstieg von atmosphärischem CO₂ und dessen Einfluss auf das Weltklima wurden hauptsächlich durch den Gebrauch fossiler Brennstoffe verursacht. Die Verwendung von Biomasse und Bio-Abfällen in bestehenden kohlebefeuernten Kraftwerken ist ein anerkannter und wichtiger Weg, die international abgestimmten Ziele für die Reduzierung der Treibhausgase zu erreichen. Die Verwendung von Abfall-Biomasse anstelle von hochwertiger holzartiger Biomasse macht Vorbehandlungen erforderlich, um negative Auswirkungen, die bei der konventionellen Verbrennung fossiler Brennstoffe nicht auftreten, zu reduzieren (wie z.B. Bettagglomeration, Verschlackung und Verschmutzung, Chlorkorrosion, verminderter Kesselwirkungsgrad). Wegen der Eigenschaften von biogenen Brennstoffen wie z.B. ein hoher Feuchtegehalt, niedrige volumetrische Energiedichte, Hydrophilie und geringere Dichte, die den Transport, die Verarbeitung und Lagerung teuer machen, stellt der Gebrauch dieser Brennstoffe eine Herausforderung dar. Außerdem erschwert die zähe und faserige Beschaffenheit der Biomasse den Mahlvorgang und die Mitverbrennung in bestehenden Kohlestaubmühlen und -Verbrennungssystemen. Weitere Probleme, wie die mit Biomasse verbundene Art der Verschlackung und Ablagerung, gehen mit dem signifikanten Gehalt an Alkali-Metallen in der Biomasse-Asche (wie z.B. Kalium und Natrium) einher. Insbesondere Kalium spielt eine negative Rolle. In Gegenwart von Schwefel, Chlor und Alkalisilikat zeichnen sich dessen Verbindungen durch einen niedrigen Schmelz- oder Erweichungspunkt aus, was zu einer hohen Depositionsbildung an Kesselwärmetauschern führen kann. Biomassekessel haben in der Regel erhebliche Probleme mit Verschlackung und Verschmutzung der Überhitzer. Diese Einschränkungen erfordern die Entwicklung einer Vorbehandlungstechnik für Biomasse, die ihre Qualität als festen Ersatz-Brennstoff für Kohle verbessert.

Während der Verbrennung verursacht das in der Landwirtschaft vorkommende Kalium als KCl Ablagerungen und Beläge auf der Oberfläche der Wärmetauscher. Kalium, das in den festen Verbrennungsrückständen zurückbleibt, kann mit Silizium reagieren und geschmolzenes, eutektisches Kaliumsilikat bilden, was die Sinterung und Verschlackung initiiert. Die Verbrennung von landwirtschaftlicher Biomasse kann zur Bildung von Glas-ähnlichem K-Ca-Si-Niedrig-Temperatur-Eutektikum führen, was wiederum zur Zusammenballung von Aschepartikeln führt. Während einer relativ kurzen Zeitperiode können diese Partikel zu einer starken Verschlackung von Kesseln für staubförmige Brennstoffe führen [8-14].

Das KCl ist eines der dominanten Alkalisalze in der landwirtschaftlichen Biomasse, das hauptsächlich aus Düngemitteln aufgenommen wird, die dem Boden künstlich zugesetzt werden, um die Pflanzen mit ausreichenden Mengen an Nährstoffen zu versorgen, die für ein kräftiges Wachstum und eine höhere Ausbeute erforderlich sind. Bei der Biomasseverbrennung wird das KCl an die Gasphase abgegeben und kann dann mit anderen aschebildenden Elementen interagieren, kondensieren und korrosive Ablagerungen im konvektiven Teil der Wärmetauscher des Kessels bilden. KCl hat einen Schmelzpunkt von etwa 770°C, aber Salzeutektika können bei deutlich niedrigeren Temperaturen (ca. 550°C) schmelzen und zu beschleunigter Korrosion und Verschlackungsproblemen führen, siehe hierzu Kapitel 2.2 [15-18].

Im Allgemeinen gibt es vier Mechanismen für den Aschedepositionsprozess. Dazu gehören Trägheitswirkung, Thermophorese, Kondensation und chemische Reaktionen. Eine Trägheitsimpaktion findet statt, wenn Partikel >10 µm über eine ausreichende Trägheit verfügen, um den Gasstrom und den Aufprall auf die Wärmeübertragungsflächen durch Trägheitskräfte zu verfolgen. Anschließend ist die Thermophorese ein Verfahren, bei dem Partikel aufgrund lokaler Temperaturgradienten in einem Gasstrom transportiert werden. In einigen Situationen wird dieser Mechanismus bei Submikropartikeln (<10 µm) dominant, wenn die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Rauchgas

groß genug ist. Kondensation tritt auf, wenn inorganische Dämpfe durch kühle Wärmeübertragungsflächen oder über abgeschiedene Partikel strömen. Chemische Reaktionen sind auf heterogene Reaktionen zwischen Gasspezies und Ablagerungen zurückzuführen. Die wichtigsten chemischen Reaktionen im Zusammenhang mit der Ascheabscheidung sind Oxidation, Sulfatierung, Alkaliaufnahme und die Bildung von Eutektika. Probleme mit Verschlackung und Verschmutzung reduzieren den Wirkungsgrad von Verbrennungsanlagen, verursachen zusätzliche Kosten für die Wartung und Reinigung von Kesseln und erschweren die weitere Verwendung von Biomasse als Brennstoffe. Die aschebedingten Probleme sind bei der Verbrennung von Biomassebrennstoffen besonders intensiv [9;10;13;19-26].

Behandlungsmethoden wie Torrefizierung und Hydrothermale Karbonisierung (HTC) erhöhen die Eignung der Biomasse als Brennstoff. Die regional und saisonal verfügbare landwirtschaftliche Biomasse, wie Weizen/Reisstroh, ist einer der potenziellen nicht-holzartigen Biomassekraftstoffe, die umfassend untersucht wurden. Darüber hinaus ist ein großer Teil der biogenen Abfälle (wie Siedlungsabfälle, tierische Abfälle/Dünger, Abfälle aus der Lebensmittelindustrie usw.) potenzielle Brennstoffquelle für Biomasse. Allerdings erfordert der Abfall in vielen Fällen bestimmte Vorbehandlungsschritte, um seine Brennstoffeigenschaften zu verbessern. Die hydrothermale Karbonisierung wandelt Biomasse in kohlenstoffreiche, braunkohlenähnliche Produkte um und ist eine bewährte Vorbehandlungstechnik für biogene Nassabfälle. Das Produkt wird oft als "Bio-Kohle" bezeichnet [6].

Im Folgenden wird ein Überblick über die zwei oben genannten, derzeit verfügbaren bzw. in der Entwicklung befindlichen thermochemischen Vorbehandlungsmethoden gegeben:

Die Torrefizierung von Biomasse-Materialien gilt als vielversprechende Technologie zur Förderung der großtechnischen Umsetzung von Bioenergie. Bei der Torrefaktion wird Biomasse in Abwesenheit von Sauerstoff auf eine Temperatur von 200-320°C erhitzt. Bei diesen Temperaturen ist das trockene, geröstete Produkt stabil, spröde und wasserfest. Dies macht die Vermahlung wesentlich einfacher als das Ausgangsmaterial Biomasse und reduziert das Risiko einer Selbstentzündung und eines biologischen Abbaus bei der Lagerung. Durch die Kombination von Torrefizierung mit Pelletierung oder Brikettierung können Biomasse-Materialien in einen hochenergetischen Rohstoff-Festbrennstoff oder Bioenergieträger mit verbessertem Verhalten bei (Fern-)Transport, Handhabung und Lagerung sowie mit überlegenen Eigenschaften in vielen wichtigen Endanwendungen umgewandelt werden [5].

Als weiteres Verfahren ist an dieser Stelle die hydrothermale Karbonisierung zu nennen. Bei der hydrothermalen Karbonisierung soll der Inkohlungsprozess bei 10 bis 25 bar und Temperaturen um 200°C in wässriger Umgebung nachgeahmt werden. Aus feuchter Biomasse mit 20-75% Wassergehalt und einem niedrigen Heizwert wird trockene, braunkohleähnliche und energiereiche Biokohle. Aus Biomasse mit heterogenen Eigenschaften kann ein homogener Biobrennstoff hergestellt werden. Im Veredelungsprozess werden Störstoffe (Sand, Steine, Glas, Metall) und Problemelemente (Schwefel, Chlor, Stickstoff) entfernt bzw. reduziert. Wegen der in der Veredelung erreichten hohen Produktqualität verlieren die eingesetzten biogenen Reststoffe ihre Abfalleigenschaft und können als Biobrennstoff in allen relevanten Feuerungsanlagen eingesetzt werden. Der trockene und hygienisierte Biobrennstoff ist dauerlagerungsfähig und kann aufgrund seiner hohen Energiedichte sehr gut und ökonomisch transportiert werden. Der Heizwert der hydrothermal karbonisierten Biomasse ist sehr viel höher als derjenige der eingesetzten biogenen Reststoffe [27].

2.2 Korrosion in konventionell befeuerten Kraftwerken und bei Biomasse-(Mit)Verbrennung

In der Gegenwart von schwefelhaltigen Salzablagerungen und Gasspezies, wie dies typischerweise bei konventioneller Kraftwerksfeuerung der Fall ist, wird in der Literatur als Hauptmechanismus der Werkstoffdegradation der Angriff durch „Heißgaskorrosion“ beschrieben. Dieser ist durch beschleunigten Angriff gekennzeichnet und mit dem chemischen Aufschluss schützender Oxidschichten in Gegenwart von Salzschnmelzen verbunden („fluxing“). Wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt, nimmt die Temperatur maßgeblichen Einfluss auf die auftretenden Korrosionsmechanismen und -raten:

Korrosionsangriff nach *Typ I* findet dabei etwa ab dem Schmelzpunkt von Na_2SO_4 (884°C) als prominentester Salzkomponente statt und manifestiert sich insbesondere durch großflächigen Angriff sowie erhebliche Cr-Verarmung verbunden mit deutlicher Sulfidierung im Bereich der Korrosionsfront aufgrund flächiger Benetzung durch flüssige Salzschnmelzen.

Heißgaskorrosionsangriff nach *Typ II* hingegen kann bereits in deutlich niedrigeren Temperaturbereichen vorkommen und ist mit dem Auftreten selektiver Aufschlussreaktionen verbunden. Grund hierfür ist, dass sich aus den Salzablagerungen, die in festem Zustand in Kontakt mit den Werkstoffoberflächen und Oxiden vorliegen, zunächst erst niedrigschmelzende eutektische Verbindungen bilden müssen. Dies geschieht üblicherweise innerhalb eines Inkubationszeitraums, in dem Fehlstellen im Oxid oder chemisch weniger resistente Oxide wie Spinelle bevorzugt angegriffen werden. Die gebildeten flüssigen Verbindungen können anschließend vorliegende Oxide in Lösung aufnehmen, was zu lokalem Angriff durch sogenanntes „Pitting“ führt. Dabei werden Metallionen in der Schmelze gelöst und als Oxidpartikel in zumeist porösen Strukturen im äußeren Bereich der Korrosionszone wieder ausgeschieden. Die Schutzwirkung der zuvor gebildeten Oxidschicht wird somit stark beeinträchtigt. Fällt der Gehalt an Oxidbildnern im randnahen Werkstoffbereich durch kontinuierlichen Verbrauch unter ein Minimum, kann der Werkstoff keine schützende Deckschicht mehr nachbilden. Langfristig kann ein selbsterhaltender katastrophaler Korrosionsangriff unter kontinuierlichem Abtrag der Werkstoffmatrix die Folge sein. [28]

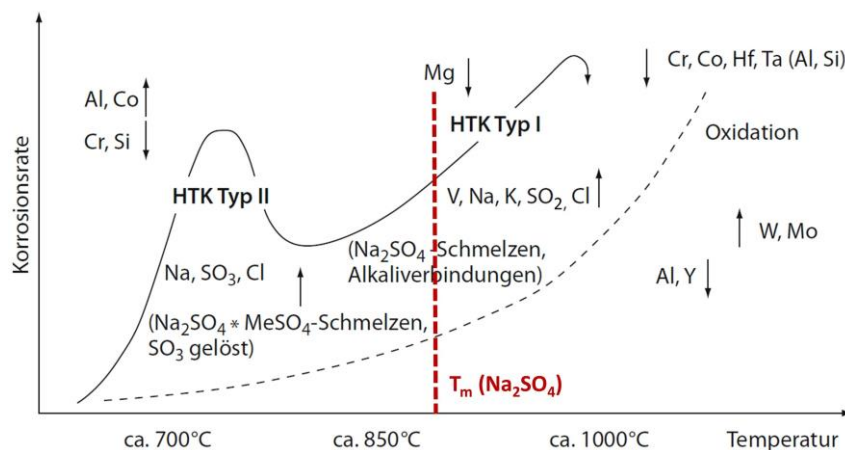


Abbildung 2.2: Schema des Einflusses der Temperatur auf die Korrosionsrate nach [29]

Während zur Effizienzsteigerung und damit zur Senkung des CO_2 -Ausstoßes von Kohlekraftwerken weiter erhöhte Dampfparameter angestrebt werden (erhöhte Drücke und Temperaturen wie beispielsweise bei der 700°C -Technologie), liegen die Dampftemperaturen in bestehenden Anlagen moderner Ausführung bereits zwischen 600°C und 620°C [30;31]. Die Temperaturen an der Schnittstelle Rauchgas/Werkstoffoberfläche sind dabei zumeist noch etwas höher, sodass im Bereich des Überhitzers oder

Zwischenüberhitzers Metalltemperaturen von bis zu 650°C erreicht werden können. In genau diesem Temperaturfenster und je nach vorliegendem Legierungssystem werden mitunter die in Tabelle 2.1 gelisteten Sulfat-Eutektika für die Beschleunigung des Korrosionsangriffs nach den oben beschriebenen Korrosionsmechanismen verantwortlich gemacht. Da für Kessel- und Rohrssysteme in Kohlekraftwerken oftmals ferritisch-martensitische Werkstoffe mit hohen Eisengehalten eingesetzt sind, werden insbesondere die Alkalieisentrisulfate $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ oder das $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Eutektikum als Auslöser für den Lochfraßangriff mit signifikanten Korrosionsraten gehandelt [32]. Wie in Abbildung 2.3 deutlich wird, steigt der Korrosionsangriff im relevanten Temperaturfenster mit Überschreiten des Schmelzpunktes der eutektischen Phasen daher deutlich an. Die Ausbildung eines glockenförmigen Profils und der Rückgang der Korrosionsraten nach Überschreiten eines Maximums lässt sich durch schnellere Diffusion oxidbildender Elemente und gesteigerte Kinetik der Schutzschichtbildung erklären.

Tabelle 2.1: Schmelztemperaturen relevanter Verbindungen und Eutektika

| Verbindung / eutektisches Gemisch | Schmelztemperatur | Referenz |
|--|-------------------|----------|
| $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ | 620°C | [28] |
| $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ | 620°C | [28] |
| $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3\text{-K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ | 555°C | [28] |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 620°C | [34] |
| $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 627°C | [34] |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$ | 671°C | [28] |
| Cr-S system | > 1250°C | [28] |
| Fe-FeS | 988°C | [28] |
| Ni-Ni ₃ S ₂ | 637°C | [28] |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-KCl}$ | 478°C | [35] |
| $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4$ | 650°C | [36] |
| $\text{KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 367°C | [36] |
| KCl-FeCl_2 | 340-393°C | [37] |
| KCl-FeCl_3 | 202°C | [37] |
| KCl-CrCl_2 | 462-475°C | [37] |

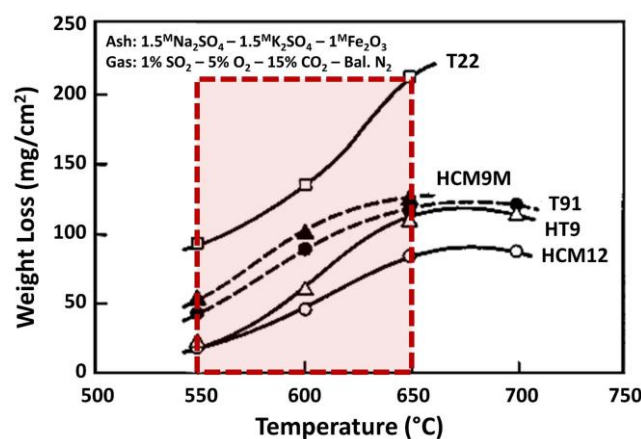
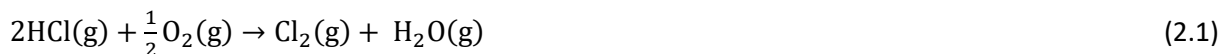


Abbildung 2.3: Verhältnis zwischen Temperatur und Masseverlust ferritisch-martensitischer Stähle unter rauchgaseitiger Korrosion [33]

Mit der Feuerung bzw. Zufeuerung von Biomasse verändern sich die Zusammensetzungen von Ablagerungen und Rauchgas deutlich. Gegenüber der bei Kohleverbrennung vorwiegend schwefelhaltigen Prozessatmosphäre können bei Biomasse, je nach Zusammensetzung des Ausgangsbrennstoffes bzw. dessen Aufbereitungsgrad und abhängig von der Verbrennungsführung (siehe hierzu Kapitel 2.1), große Mengen an Alkali- und Chlorspezies freigesetzt werden [38]. Bei Abkühlung des Rauchgases kondensieren diese teilweise als Salze auf den metallischen Oberflächen (z.B. NaCl oder KCl), während überwiegend HCl gasförmig in der Atmosphäre verbleibt [39]. Als Folge tritt ausgeprägte Werkstoffdegradation aufgrund des Zusammenspiels verschiedener Korrosionsmechanismen auf. Allgemein kann zwischen Korrosion in der Gasphase (gasförmige Chlorspezies wie HCl oder Cl₂), der Flüssigphase (Bildung tiefschmelzender Eutektika mit Alkali- und Chlorverbindungen) sowie im festen Zustand (Festkörperreaktionen mit kondensierten Spezies und Zersetzung schützender Oxidschichten) unterschieden werden. Im Folgenden wird eine Kurzzusammenfassung der wichtigsten Korrosionsmechanismen vorgestellt, die insbesondere auf der ausführlichen Diskussion in [37;39;40] beruhen.

Korrosion durch gasförmige Chlorspezies

Das allgemein anerkannte Modell Cl-induzierter, mitunter katastrophaler Korrosion in der Gasphase ist die sogenannte „aktive Oxidation“ [41-43]. Hierbei liegt Cl₂ durch die Verbrennung Cl-haltiger Brennstoffe entweder bereits atmosphärisch vor, wird beispielsweise an Oxiden durch die Deacon-Reaktion (Gleichung 2.1) aus HCl katalysiert, bei der Sulfatierung von Alkalichloriden freigesetzt oder entsteht bei der Zersetzung von Oxidschichten durch Alkalichlorid-Ablagerungen.



In Form von Cl₂ oder HCl diffundiert es schließlich durch Defektstellen in Oxideckschichten (beispielsweise aufgrund von Rissen oder Poren), bis sich an der Schnittstelle Substrat/Oxid aufgrund äußerst geringer Sauerstoffpartialdrücke Metallchloride mit Elementen des Substrats bilden können. Bei Temperaturen oberhalb von 500°C weisen Metallchloride signifikante Dampfdrücke auf, wodurch kontinuierliche Verdampfung einsetzt. Durch Auswärtsdiffusion und anschließende Oxidation der flüchtigen Metallchloride bilden sich dicke, poröse Oxidschichten mit nur geringer Schutzfunktion. Dabei wird wiederum Chlor freigesetzt, das entweder durch den Abgasstrom abgeführt wird oder den metallischen Werkstoff weiter angreift. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 2.4 exemplarisch für den kontinuierlichen Abtrag von Eisen aus der Werkstoffmatrix dargestellt. Er ist jedoch in gleicher Weise auf andere Legierungselemente wie Mn, Cr, Ni und Mo anwendbar, wobei für das Erscheinungsbild der Korrosionsprodukte und Ausmaß des Mechanismus insbesondere folgende Parameter als Funktion der Temperatur entscheidend sind: die freie Enthalpie der Reaktion zum Metallchlorid, der jeweilige Dampfdruck dieser Chloride sowie der notwendige Sauerstoffpartialdruck für deren Oxidation [42].

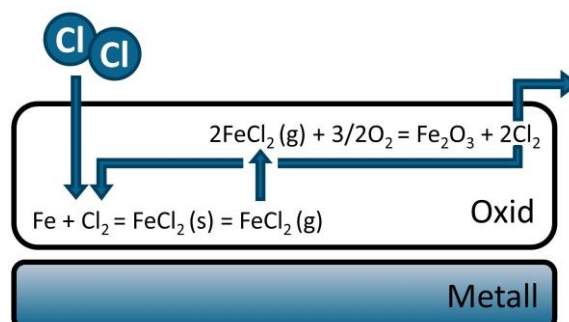
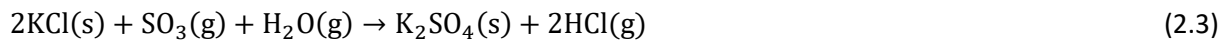
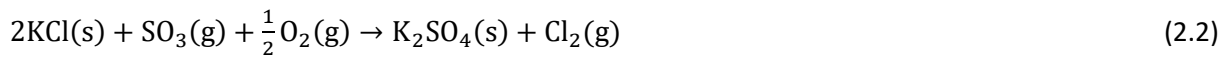


Abbildung 2.4: Schema des Angriffs durch Chlor auf Eisen oder Stahl (aktive Oxidation) nach [42]

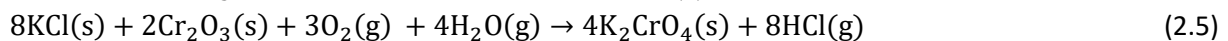
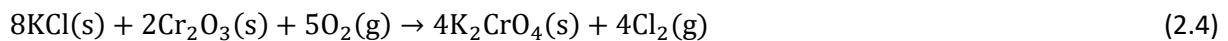
Korrosion durch kondensierte Alkalichlorid-Ablagerungen

Unter den kondensierten Alkalichloriden gilt bei Biomasseverbrennung insbesondere KCl als dominante Spezies, welche in verschiedener Hinsicht korrosionsbeschleunigend wirken kann.

Zum einen kann durch Reaktion mit gasförmigen SO_2/SO_3 -Spezies nach Gleichung 2.2 sowie in wasserdampfhaltiger Umgebung nach Gleichung 2.3 thermodynamisch begünstigt Sulfatierung auftreten. In beiden Fällen werden wiederum gasförmige Chlorspezies freigesetzt, die zusätzlich aktive Oxidation nach dem oben erläuterten Mechanismus verstärken können.

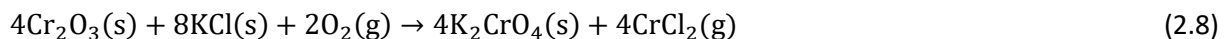
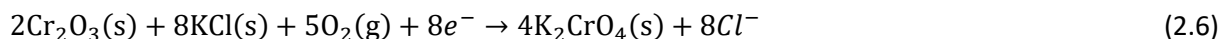


In der Literatur wird weiterhin die direkte Auflösung schützender Deckschichten beispielsweise nach Gleichungen 2.4 und 2.5 beschrieben, bei der in gleicher Weise Chlorspezies entstehen und atmosphärisch freigesetzt werden [44].



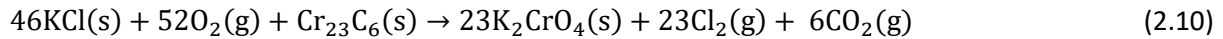
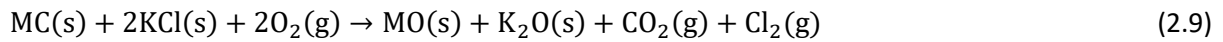
Statt des oben erläuterten Mechanismus der aktiven Oxidation durch gasförmige Chlorspezies wird in der Literatur auch der Transport von Chloridionen durch Deckschichten behandelt („elektrochemischer Mechanismus“) [45]. Nach Sadeghimeresht et al. [46] wird dabei als kathodische Reaktion die Dissoziation von KCl (vorliegend im festen Zustand an der Oberfläche der Deckschicht) nach Reaktion 2.6 unter Bildung von Kaliumchromat vorgeschlagen. Beim zugehörigen anodischen Prozess bilden sich beispielsweise Cr^{2+} -Ionen an der Schnittstelle Metall/Oxid nach Gleichung 2.7.

Auswärtsdiffusion der Cr^{2+} -Ionen bei gleichzeitiger Einwärtsdiffusion der Cl^- -Ionen entlang von Korngrenzen über elektrochemische Reaktionen führt dabei mit der Zeit zum Versagen der Deckschicht [44]. Unter Bildung von flüchtigem CrCl_2 erfolgen anschließend Auswärtstransport und Oxidation wie im Falle des Mechanismus der aktiven Oxidation. Die Gesamtreaktion (im Falle von Cr unter Bildung von CrCl_2 oder CrCl_3) ist beschrieben durch Gleichung 2.8.



Der dargestellte Mechanismus gilt als thermodynamisch bevorzugt gegenüber dem nach Gleichungen 2.4 und 2.5 aufgrund deutlich niedrigerer Bildungsenthalpien. Zudem wird dem Cl^- -Ion aufgrund seiner geringeren Größe gegenüber dem Cl_2 -Molekül (aktive Oxidation) bessere Mobilität und daher schnellere Diffusion entlang von Korngrenzen zugeschrieben, sodass der elektrochemische Mechanismus wahrscheinlicher erscheint. [46]

Neben der Oxidschichtauflösung wurde von verschiedenen Autoren weiterhin die bevorzugte Zersetzung von Carbiden (als Ausscheidungen oder an Korngrenzen) sowie auch der σ -Phase austenitischer Werkstoffe durch Alkalichloride beobachtet [47-50]. Für den selektiven Angriff auf Carbide wird unter anderem der nach Gleichung 2.9 beschriebene Mechanismus verantwortlich gemacht (nach [50]). Im besonderen Fall des Angriffs auf das Carbid Cr_{23}C_6 kann ein Mechanismus nach Gleichung 2.10 formuliert werden [36].



Korrosion durch Chlorspezies in der Flüssigphase

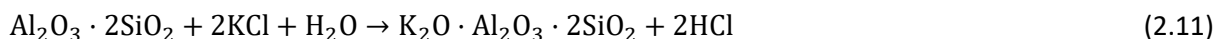
In Anwesenheit von Alkalichloriden, insbesondere KCl, können sich Eutektika bilden, deren Schmelztemperaturen nochmals deutlich unter denen der zuvor beschriebenen Alkali-Metall-Schwefelverbindungen liegen. Darunter zählen insbesondere die Eutektika zwischen KCl und seinen Chromaten sowie verschiedenen Metallchloriden, von denen einige exemplarisch in obenstehender Tabelle 2.1 gelistet sind. Als Resultat tritt dann bereits bei geringeren Temperaturen erhöhte Korrosion auf, da in der vorliegenden Schmelze chemische Reaktionen und Transportprozesse beschleunigt ablaufen können. Außerdem begünstigt die gesteigerte Ionenmobilität von insbesondere Cl⁻-Ionen im flüssigen Salz (elektrolytisches Medium) zusätzlich elektrochemische Korrosionsvorgänge.

Es sei darauf hingewiesen, dass das Auftreten tiefschmelzender Verbindungen eng verwandt ist mit Korrosionsprozessen in Müllverbrennungsanlagen. Dort wirkt insbesondere die Bildung von Eutektika mit Schwermetallverbindungen wie PbCl₂, ZnCl₂ oder deren Sulfaten korrosionsbeschleunigend [51]. Da bei Biomasseverbrennung in der Regel nur mit Spuren an Schwermetallen wie Blei oder Zink zu rechnen ist (eine Ausnahme bildet Phosphor [52]), spielen diese dort allerdings nur eine untergeordnete Rolle gegenüber den Alkalichloriden [40].

2.3 Schutzkonzepte zur Korrosionsvermeidung

Trotz der Vielfalt an Korrosionsmechanismen, die wie zuvor erläutert in Biomasse-befeuerten Anlagen auftreten können, besteht allgemeiner Konsens darüber, dass insbesondere Chlor und die Bildung von Alkalichloriden die Hauptverursacher beschleunigten Materialversagens darstellen. Zur Korrosionsvermeidung werden in solchen Anlagen daher verschiedene Ansätze verfolgt.

Eine Möglichkeit besteht in der Mischung und gemeinsamen Verbrennung von Biomasse mit Kohle. Durch die erhöhte Freisetzung schwefelhaltiger Gasspezies wie SO₂ oder SO₃ lässt sich dadurch die Umwandlung der Alkalichloride nach Gleichungen 2.2 und 2.3 in weniger schädliche Sulfate erreichen und deren Aufkonzentration an den metallischen Oberflächen entgegenwirken. Außerdem nehmen die in Kohle enthaltenen Aluminiumsilikate bei der Mitverbrennung an den chemischen Reaktionen teil. Sie binden Korrosion verursachende Alkalichloride z.B. durch folgende Reaktion:



Ein ähnliches Ergebnis lässt sich alternativ durch Beimischung von Additiven bei der Verbrennung Chlor- und Alkali-haltiger Biomasse erreichen. Sulfatierung von Alkalichloriden kann beispielsweise durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Ammoniumsulfat (ChlorOut [53]) herbeigeführt werden, während die Zugabe von Kaolin eine Bindung der Alkalichloride durch Aluminiumsilikate nach Gleichung 2.11 bewirkt.

Alternativ zum Eingriff in die Verbrennungsführung und -umgebung können werkstoffseitige Modifikationen zur Eindämmung der Korrosionserscheinungen vorgenommen werden. In der industriellen Praxis bestehen dabei unterschiedliche Möglichkeiten, die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffs durch Erhöhung des Legierungsgehalts schutzschichtbildender Elemente zu erhöhen. Neben Legierungsmodifikation (gleichbedeutend mit dem Einsatz neuer, beständigerer Legierungssysteme wie

beispielsweise Ni-Basis-Werkstoffen) kommt dabei vor allem die Oberflächenmodifikation der Stähle in Frage, die bereits typischerweise in Kohlekraftwerken Anwendung finden. Oberflächenmodifikation, also die Applikation korrosionsresistenter Beschichtungen, stellt gegenwärtig den wirtschaftlich und technisch bevorzugten Lösungsansatz dar. Dadurch können die Grenzen bereits entwickelter Materialsysteme weiter ausgereizt und gleichzeitig ihre mechanischen Eigenschaften weitestgehend beibehalten werden [39]. Gegenüber gängigen Auflageschichten (beispielsweise appliziert durch Auftragschweißen oder Spritzen) zeichnen sich Diffusionsbeschichtungen durch ihre sehr gute Haftung auf dem Werkstoff aus. Vor allem aber lässt sich durch sie in der Bauteiloberfläche eine Reservoirphase an oxidbildenden Elementen wie Cr, Al, Si oder Ni erzeugen, die selbstständiges Ausheilen im Falle von Rissbildung und Deckschichtabplatzungen ermöglicht. Verfahren zur Aufbringung solcher Diffusionschichten sind beispielsweise das Packzementier- sowie das Schlickerverfahren, welche in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 näher erläutert werden.

Inwieweit Beschichtungen gegenüber der jeweiligen Hochtemperaturanwendung schützendes Verhalten aufweisen hängt von vielen Faktoren ab. Schlüsselfaktoren stellen nach Schütze et al. [54] insbesondere die thermodynamische Stabilität der ausgebildeten Oxidschichten in der jeweiligen Prozessumgebung, die Kinetik der Oxidschichtbildung, Interdiffusion zwischen Substrat und Beschichtung sowie die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen ausgebildeten Phasen und dem Werkstoffsystem dar. Vor allem die Elemente Cr und Al haben sich als Legierungselemente zur Ausbildung schützender Oxidschichten gegenüber unterschiedlichen korrosiven Atmosphären bewährt. Die zugehörigen Oxide Cr_2O_3 bzw. Al_2O_3 zeichnen sich beide durch niedrige parabolische Wachstumskonstanten und Ausbildung als dichte Deckschichten aus. Gegenüber Cr_2O_3 weist Al_2O_3 jedoch den Nachteil auf, dass sich im vorliegenden untersuchten Temperaturbereich unterhalb 900°C statt des thermodynamisch stabilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ das weniger protektive $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bildet und sich weitere transiente Oxide oder Spinelle in die Deckschicht mischen können [28;39]. Zudem gelten aluminiumhaltige Systeme oder Oberflächen als nur eingeschränkt schweißbar. Diesen Nachteilen steht umgekehrt erhöhte Resistenz hinsichtlich Abdampfung gegenüber, wie sie in Wasserdampf- und sauerstoffhaltigen Atmosphären bei Temperaturen oberhalb 600°C für Cr_2O_3 durch Bildung des flüchtigen $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ beobachtet wird [55;56].

Beiden ist jedoch gemein, dass sie gegenüber Heißgaskorrosion in schwefelhaltiger Umgebung als grundsätzlich schützend gelten. Sulfatbildung mit den Oxiden und daraus resultierende Schmelzphasenbildung tritt, insofern sie in reiner Form vorliegen, bei den üblichen SO_3 -Partialdrücken nicht auf [28]. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, zeigen Werkstoffe mit steigendem Chromgehalt unter simulierter Kohleverbrennungsatmosphäre zunehmende Korrosionsbeständigkeit. Dies lässt sich unter anderem dadurch begründen, dass Legierungen mit hohem Chromgehalt Schwefel bevorzugt in Form von Chromsulfiden binden können, welche hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Hierdurch kann die Bildung des schädlichen $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ - sowie des $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$ -Eutektikums effektiv verzögert bzw. unterbunden werden [28].

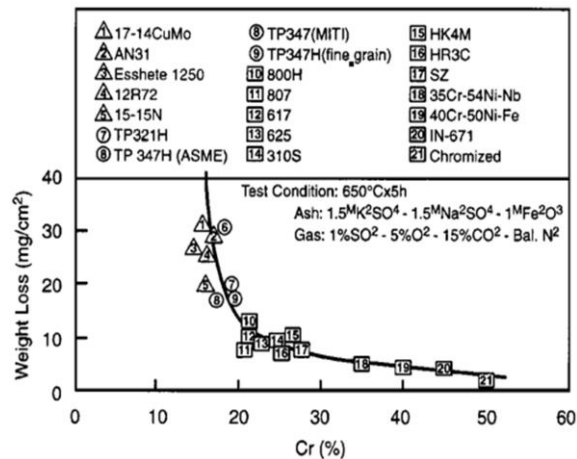


Abbildung 2.5: Einfluss des Chrom-Gehalts auf die Korrosionsbeständigkeit (Masseverlust) verschiedener Legierungen unter rauchgasseitiger Korrosion [33]

Die Eignung von Chrom und seiner Oxide in chlorhaltiger Umgebung wird kontrovers diskutiert. Einerseits haben sich ferritische und austenitische Stähle sowie Ni-Basis-Werkstoffe mit steigendem Chromgehalt in chlorhaltiger Verbrennungsumgebung bereits als allgemein beständiger gezeigt [57]. Andererseits neigt Cr noch bevorzugt vor Fe im Temperaturbereich um 600°C zur Bildung volatiler Chromchloride [42]. Limitierend ist insbesondere das Auftreten von Chrom-Oxichloriden mit noch höheren Dampfdrücken als die Chromchloride [58].

Obwohl Nickel unter Heißgaskorrosionsbedingungen aufgrund der Bildung niedrigschmelzender Eutektika keine langfristige Korrosionsbeständigkeit zugesprochen wird, zeigt sich wiederum erhöhte Resistenz in chlorreichen Umgebungen. Dies gilt insbesondere, wenn es als Legierungselement von Materialien unter Müllverbrennung eingesetzt wird [59;60] und ebenfalls dann, wenn Werkstoffe gegenüber Nickel niedrige Eisengehalte aufweisen [61-63]. Als Begründung können unter anderem die gegenüber Eisen niedrige freie Enthalpie der Reaktion mit Chlor sowie verhältnismäßig geringere Dampfdrücke der entstehenden Chloride angeführt werden [42].

Wie im vorangehenden Unterkapitel diskutiert, herrscht bei Biomasse-(Mit)Verbrennung typischerweise gleichzeitig hohe Chlor- als auch Schwefelfracht in der Verbrennungsumgebung. Um dieser Herausforderung zu begegnen, bietet sich der kombinierte Einsatz der zuvor diskutierten Oxidbildner an. Speziell der Kombination aus Ni-basierten Beschichtungen und der Bildung von Chromoxid-Deckschichten durch die Legierung oder die Beschichtung selbst wird vielversprechendes Schutzpotential zugesprochen [40]. Aus diesem Grund stand die Entwicklung und Bewertung innovativer Beschichtungssysteme im Fokus des vorliegenden Projekts. Dem wurde insbesondere durch die Entwicklung eines neuartigen Schutzkonzepts für ferritisch-martensitische Stähle auf Basis von Ni und Cr Rechnung getragen. Weiterhin wurden sowohl Eisen-Aluminid- als auch Nickel-Aluminid-Beschichtungen (letztere auf austenitischem Grundwerkstoff) auf Korrosionsbeständigkeit unter Biomasse-(Mit)Verbrennungsbedingungen überprüft.

3 Experimentelles Vorgehen

3.1 Werkstoffauswahl und -vorbehandlung

Gemeinsam mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurden 2 Stähle für das vorliegende Projekt ausgewählt:

Der kostengünstige ferritisch-martensitische Stahl X20CrMoV12-1 wird in bestehenden Kraftwerken insbesondere im Bereich der Überhitzer-Berohrung häufig eingesetzt [37;64]. Aufgrund seiner unzureichenden Korrosionsbeständigkeit bei Biomasse-(Mit)Verbrennung wurde er als Grundwerkstoff für die Applikation der Beschichtungen verwendet.

Als Referenz und Benchmark für die Eignung der Beschichtungen wurde der hochwertige Austenit DMV 310 N ausgewählt.

Die Zusammensetzung beider Werkstoffe ist in Tabelle 3.1 gegenübergestellt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der in diesem Projekt verwendeten Stähle

| Legierung | Werkstoffzusammensetzung in Gew.-% | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|------|--------------|-------|-------------|---------------|
| | Fe | C | Cr | Ni | Mn | Si | P | S | Mo | Cu | V | Al | Nb | N |
| X20CrMoV12-1 1.4923 | Rest | 0,17- 0,23 | 10- 12,5 | 0,3- 0,8 | 0,3- 1 | ≤0,4 | ≤0,025 | ≤0,015 | 0,8- 1,2 | ≤0,3 | 0,2- 0,35 | ≤0,04 | | |
| DMV 310 N 1.4952 | Rest | 0,04- 0,1 | 24- 26 | 17- 23 | 0- 2 | 0- 0,75 | 0- 0,03 | 0- 0,03 | | | | | 0,2- 0,6 | 0,15- 0,35 |

Die Werkstoffe wurden mittels Drahterodieren zu quaderförmigen Couponproben der Größe 15 x 10 x 3 mm³ verarbeitet. Zur leichteren Handhabung während der Beschichtungsapplikation wurde jeweils eine durchgehende Bohrung gesetzt. Die Oberflächen wurden mittels Gasperlenstrahlen und anschließendem Ultraschallreinigen in Aceton von Oxiden und anderen Verunreinigungen befreit. Nach der beschriebenen Vorbehandlung sowie nach jedem darauffolgenden Beschichtungsschritt wurden die Proben gewogen, um Masseveränderungen bestimmen und auf die Zusammensetzung der Beschichtung rückschließen zu können. Zusätzlich wurden die Probenmaße nach ISO 21608:2012 ermittelt, um auf Angriffstiefe und Materialverlust nach den Auslagerungen rückschließen zu können [65].

3.2 Beschichtungsherstellung

Im Folgenden sind die unterschiedlichen Beschichtungsverfahren und deren Umsetzung hinsichtlich Aufbaus und Prozessparametern für die Herstellung der in Kapitel 4.1 beschriebenen Diffusionsschichten erläutert.

3.2.1 Verfahren zur Vernickelung

Für die Applikation dünner Nickelschichten auf den vorbehandelten Werkstoffproben wurden 2 unterschiedliche Verfahren genutzt.

Nickelschichten aus Reinstnickel wurden mittels galvanischer Abscheidung erzeugt. Mit einer Prozesszeit von 6 h wurden dabei Schichtdicken von etwa 30 µm erzielt.

Als alternatives Verfahren wurde die chemische Abscheidung von phosphorhaltigen Nickelschichten angewendet. Dieser Prozess weist gegenüber dem konventionellen elektrochemischen Abscheiden von Nickel einige Vorteile auf. Im Gegensatz zu letzterem erfolgt die Abscheidung ohne Anlegen einer äußeren Spannung, sondern durch Temperieren des Bades (je nach Prozess zwischen 60 und 90°C). Da

die Ausbildung der Feldlinien die Homogenität der abgeschiedenen Schichten somit nicht beeinflussen kann, können hierdurch gleichmäßige Schichten geringer Porosität erzeugt werden. Beides ist besonders für geometrisch komplexe Bauteile von entscheidender Bedeutung, weshalb das Chemisch-Nickel-Verfahren industriell von besonderem Interesse ist [66]. Da Ni-P-Schichten als Barriere zwischen Substrat und korrosivem Medium fungieren, weisen sie zudem gute Korrosionsbeständigkeit unter oxidierenden Atmosphären auf. Dies lässt sich einerseits durch ihre amorphe Mikrostruktur im Herstellungszustand erklären, andererseits ist es auch von weiteren Faktoren wie der Wärmebehandlung, den Abscheideparametern und dem Typ des Nickelbades hinsichtlich Phosphoreinbau in der Beschichtung abhängig [67]. Das Verhalten Ni-P-basierter Beschichtungen unter Biomasseverbrennungsbedingungen wurde nach Kenntnisstand der Autoren allerdings bislang nicht näher untersucht. Im vorliegenden Projekt kamen 2 unterschiedliche Ni-P-Bäder des Herstellers MacDermid Enthone Industrial Solutions zum Einsatz.

- Der Ansatz NiKlad ELV 811 führt zu hoch-phosphorhaltigen Schichten mit 11-12 Gew.-% eingebautem Phosphor. Der Prozess wurde bei einer Temperatur von 88°C betrieben.
- Mit der Lösung NiKlad ELV 824 lassen sich niedrigphosphorhaltige Auflageschichten mit 1-3 Gew.-% eingebautem Phosphor erzielen. Die Betriebstemperatur wurde für diesen Ansatz bei 87°C gehalten.

Mit beiden Lösungen wurden nach einer Prozesszeit von 3 h Schichtdicken von etwa 30 µm Dicke erzielt (Badbeladung: 0,9 dm²/l).

3.2.2 Chromieren mittels Packzementierverfahren

Zum Chromieren der Grundwerkstoffe (ohne oder mit vorheriger Aufbringung der zuvor beschriebenen Ni- oder Ni-P-Schicht) wurde das sogenannte Packzementier- oder Pulverpackverfahren eingesetzt. Bei diesem Prozess handelt es sich um ein CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition), das auf der Eindiffusion eines oder mehrerer Elemente in die Substratoberfläche beruht [68-70]. In Abbildung 3.1 ist das Prinzip des Verfahrens schematisch dargestellt. Die Pulverpackmischung besteht aus einem inerten Füllmaterial, z.B. Al₂O₃, einem Aktivator, z.B. MnCl₂ und den Metallen, die eindiffundieren sollen, z.B. Aluminium oder wie in diesem Projekt Chrom. Der Prozess selbst wird in einem Rohrofen unter reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 700-1100°C durchgeführt. Bei der Wärmebehandlung wird der Aktivator thermisch zersetzt und reagiert anschließend mit dem Diffusionselement zu einem flüchtigen Halogenid. Durch Gasphasendiffusion wird das Metallhalogenid an die Substratoberfläche transportiert, wo es adsorbiert und sich zersetzt. Das freiwerdende Metallatom reichert sich durch Festkörperdiffusion in der Randzone des Substrats an und bildet bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze intermetallische Phasen mit den Substratelementen. Je nach gewünschter Schichtdicke und Zusammensetzung der Beschichtung müssen die Parameter für den Diffusionsprozess sorgfältig angepasst werden. Temperatur, Zeit sowie die Komponenten und Konzentrationen der Pulverpackmischung bieten eine Vielzahl von Optimierungsmöglichkeiten.

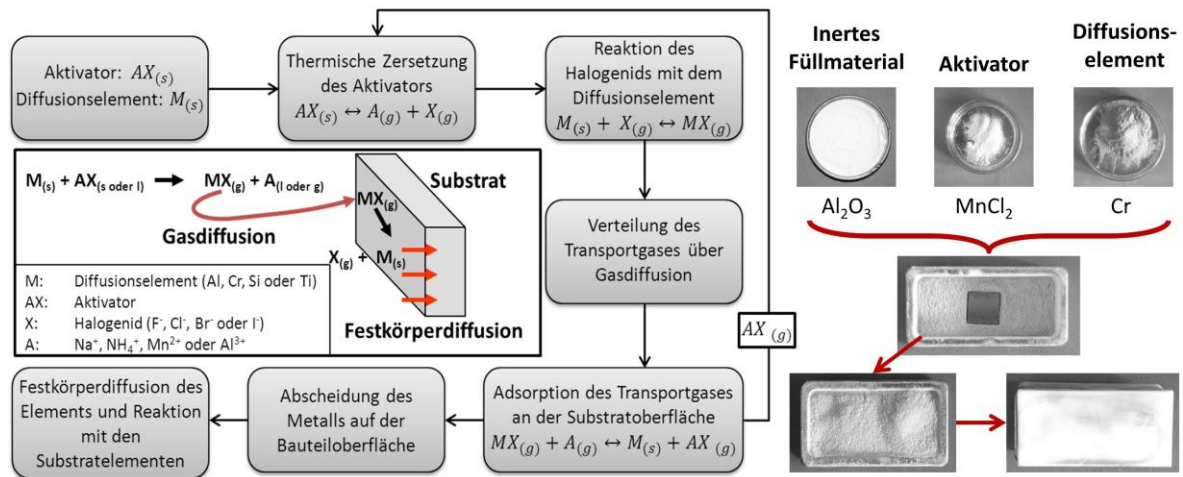


Abbildung 3.1: Schema des Pulverpackverfahrens nach [71]

Das Pulverpackverfahren bietet zahlreiche vielversprechende Vorteile wie eine einfache und kostengünstige Umsetzbarkeit gepaart mit potentieller Anwendbarkeit auch im industriellen Maßstab [72]. Zudem sind selbst komplizierte Bauteil-Geometrien kein Hindernis für das Erzielen einer homogenen Diffusionsbeschichtung, da die Abscheidung prinzipbedingt in der Gasphase erfolgt. Bei Abscheidungs- und Diffusionsprozess handelt es sich außerdem um einen einzelnen, kombinierten Prozessschritt, sodass keine zusätzliche Wärmebehandlung zur Eindiffusion der metallischen Elemente notwendig ist wie z.B. beim Schlicker-Verfahren, das im folgenden Unterkapitel beschrieben ist.

Die Parameter zur Chromierung wurden für die Beschichtungen des vorliegenden Projekts unabhängig von Beschichtung und Grundwerkstoff wie folgt gewählt: Pulvermischung aus 5% Cr-Pulver, 2% $MnCl_2$ als Aktivator, 93% Al_2O_3 als inertem Füllmaterial, 1050°C Prozesstemperatur, 2 h Haltezeit auf Prozesstemperatur unter reduzierender Atmosphäre (Ar + 5% H_2).

3.2.3 Alitieren mittels Schlickerverfahren

Zur Herstellung der Alitier-Beschichtungen auf beiden Grundwerkstoffen wurde das Schlickerverfahren eingesetzt. Hierbei wird im ersten Schritt das Schlickergemisch auf das zuvor oberflächenvorbehandelte Bauteil bzw. die Versuchsprobe durch Sprühen, Aufstreichen oder Tauchen appliziert. Der am DECHEMA-Forschungsinstitut entwickelte chromat- und phosphatfreie Schlicker besteht aus einem definierten Gemisch aus Wasser, Polyvinylalkohol und dem gewünschten Metallpulver. Nach der Applikation erfolgt im zweiten Prozessschritt eine Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 650°C und 1100°C, um eine gut haftende Diffusionsschicht zwischen Substrat und Metallpulver zu erzeugen. Im vorliegenden Projekt wurde reines Aluminium sowie ein eutektisches Gemisch aus Aluminium und Silizium zur Erzeugung der erwünschten Beschichtungen eingesetzt. Während der Wärmebehandlung schmelzen die Aluminiumpartikel auf, benetzen die Substratoberfläche und reagieren exotherm mit Legierungselementen des Grundwerkstoff bevor Festkörperdiffusion die Ausbildung der Beschichtungsmikrostruktur und intermetallischen Phasen bestimmt [73]. Der beschriebene Diffusionsprozess ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die Prozessführung ist vom verwendeten Grundwerkstoff und den gewünschten Phasen abhängig und kann durch gezielte Einstellung der Parameter grundsätzlich auch an Umgebungsatmosphäre durchgeführt werden [74].

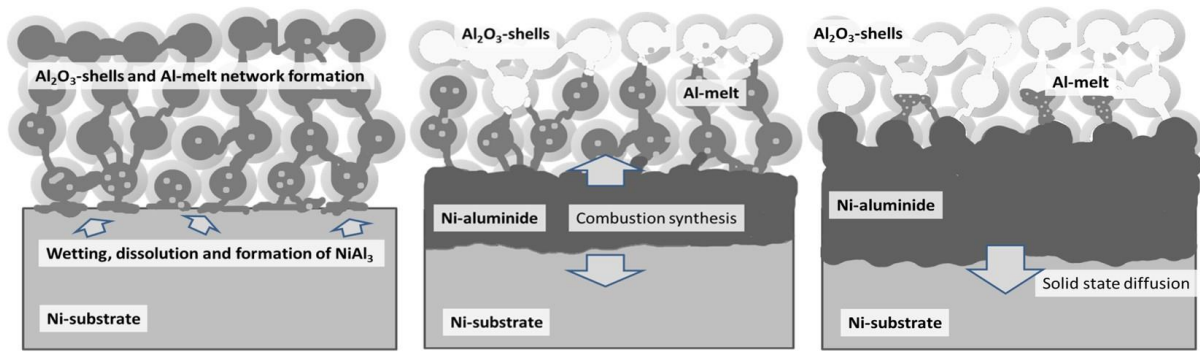


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Diffusionsprozesses während der Schlickerwärmebehandlung [73]

Im vorliegenden Projekt wurde sowohl Aluminium- als auch ein eutektisches Aluminium-Silizium-Pulver zur Beschichtungserzeugung verwendet. Die Wärmebehandlung wurde für den ferritisch-martensitischen X20CrMoV12-1 zweistufig durchgeführt und an dessen Vergütungsparameter bei Stahlherstellung angelehnt (1050°C, 6 min + 750°C, 1 h). Für den austenitischen DMV 310 N wurde die Eindiffusion des Schlickers bei 1000°C und 1 h Haltezeit ausgeführt. Alle Wärmebehandlungen fanden unter reduzierender Atmosphäre statt (Ar + 5% H₂). Der verbleibende poröse Schaum aus Aluminiumoxid wurde für die Auslagerungsversuche auf den Probenoberflächen belassen.

3.3 Brennstoffauswahl und -aufbereitung

3.3.1 Brennstoffauswahl

Nach Absprache aller PA-Mitglieder wurden die Brennstoffe für alle Tests ausgewählt. Die kolumbianische Steinkohle wurde als Referenz mit den zwei veredelten Biomassen HTC-Biortreber und torrefiziertes Stroh in der 500 kW Pilotanlage verbrannt. Die Brennstoffe wurden vom IFK organisiert und beschafft.

Kolumbianische Steinkohle

Die Kohle wurde vom Kraftwerk Altbach/EnBW zur Verfügung gestellt. Die Lieferung der Steinkohle erfolgte im I. Quartal 2017. Abbildung 3.3 zeigt den Anlieferungszustand der Kohle. Die kolumbianische Import-Kohle weist eine für Steinkohlen typische Zusammensetzung von hauptsächlich Si, Al und Fe auf. Der Flüchtigengehalt der Kohle ist recht hoch, erhält dadurch aber sehr gute Ausbrandeigenschaften [75].



Abbildung 3.3: Anlieferungszustand der Kohle

HTC-Biertreber

Der für die erste Versuchskampagne ausgewählte Bio-Brennstoff HTC-Biertreber wurde im I. Quartal 2017 beschafft. Die Aufbereitung und Aufmahlung des in pelletierter Form gelieferten Brennstoffs (Abbildung 3.4) wurde ebenfalls im I. Quartal 2017 durchgeführt. Der HTC-Biertreber stammt von der Firma HTCycle GmbH, vormals AVA-GCD. Der Prozess wird in Kapitel 2.1 beschrieben.



Abbildung 3.4: Anlieferungszustand HTC-Pellets

Torrefiziertes Stroh

Die Auswahl des zweiten biogenen Brennstoffes wurde nochmals im projektbegleitenden Ausschuss diskutiert. Der bereits verfeuerte HTC-Biertreber weist aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Kohle verhältnismäßig niedrige Gehalte an korrosionssteigernden Bestandteilen auf, sodass die Verwendung von Biomasse mit höherem Schwefel-, Chlor- und Alkaligehalt in Betracht gezogen wurde. Die Suche nach geeignetem Brennstoff führte zu torrefiziertem Stroh. Der für die zweite Versuchskampagne ausgewählte Bio-Brennstoff torrefiziertes Stroh wurde im III. Quartal 2017 durch das IFK beschafft. Die Brennstoffaufbereitung und Aufmahlung wurde im IV. Quartal 2017 durchgeführt (Abbildung 3.5). Das torrefizierte Stroh stammt von CENER/Spainien.



Abbildung 3.5: Torrefizierte Pellets nach Mahlung

Als Rohstoff für die in den Versuchen eingesetzten torrefizierten Pellets wurde auf Weizenstroh zurückgegriffen. 6 Bigbags (insgesamt 2.600 kg) wurden an das IFK geliefert. Die Torrefizierung wurde bei 250°C bzw. 260°C und bei einer ungefähren Eingangsgeschwindigkeit von 300 kg/h durchgeführt. Die Verweilzeit lag bei 20 Minuten. Der Prozess der Torrefizierung wird in Kapitel 2.1 beschrieben.

3.3.2 Brennstoffaufbereitung

Wie die Erfahrungen der letzten Jahre immer wieder zeigten, können unvorhergesehene Probleme insbesondere bei der Brennstoffdosierung auftreten.

Um repräsentative Ergebnisse zu erzielen, ist neben einer zuverlässigen und konstanten Dosierung die Brennstoffaufbereitung mitentscheidend. Um vergleichbare Partikelgrößen zu erzielen, stehen am IFK Mühlen sowie geeignete Siebmaschinen zur Verfügung. Insbesondere für verschiedene Kohlen und die Biomassen aus Vorbehandlungsprozessen, wie z. B. Torrefied Fuels, liegen am Institut schon einige Erfahrung vor.

Aufbereitung Steinkohle

Die Vorbereitung für die Feuerungsversuche beinhaltet das Vorbrechen der Kohle (Abbildung 3.6). Das Brechen der Kohle ist notwendig, um eine optimale Mahlung online während des Versuchs zu gewährleisten.



Abbildung 3.6: Brecher des IFK

Die Mahlung der Steinkohle erfolgt am IFK in einem zweistufigen Verfahren. Der erste Schritt ist eine Vorzerkleinerung mit einer Hammermühle. Im zweiten Schritt wird der Brennstoff mittels einer Prallsichtertermühle auf die endgültige Korngrößenverteilung zerkleinert.

Aufbereitung Biomasse

Um eine optimale Aufbereitung der Biomassen (Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8) zu erreichen, wurde die Biomassemahlanlage des IFK mit einem neuen Staubabscheider ausgerüstet, um eine Entmischung verschiedener Partikelgrößen des gemahlten Brennstoffs und die damit verbundenen Fluktuationen im Verbrennungsverlauf auf ein Minimum zu reduzieren.

Abbildung 3.7 zeigt auf der linken Seite die zur Mahlung (Pellets) verwendete Hammermühle (durch die geöffnete Reinigungsklappe sind die einzelnen Hämmer auf dem Mahlrad zu erkennen). Auf der rechten Seite ist der Staubabscheider dargestellt, mit dem die Brennstofffraktionen aus dem Tragluftstrom abgetrennt wurden.



Abbildung 3.7: Biomasseaufbereitung (links: geöffnete Hammermühle, rechts: Staubabscheider)

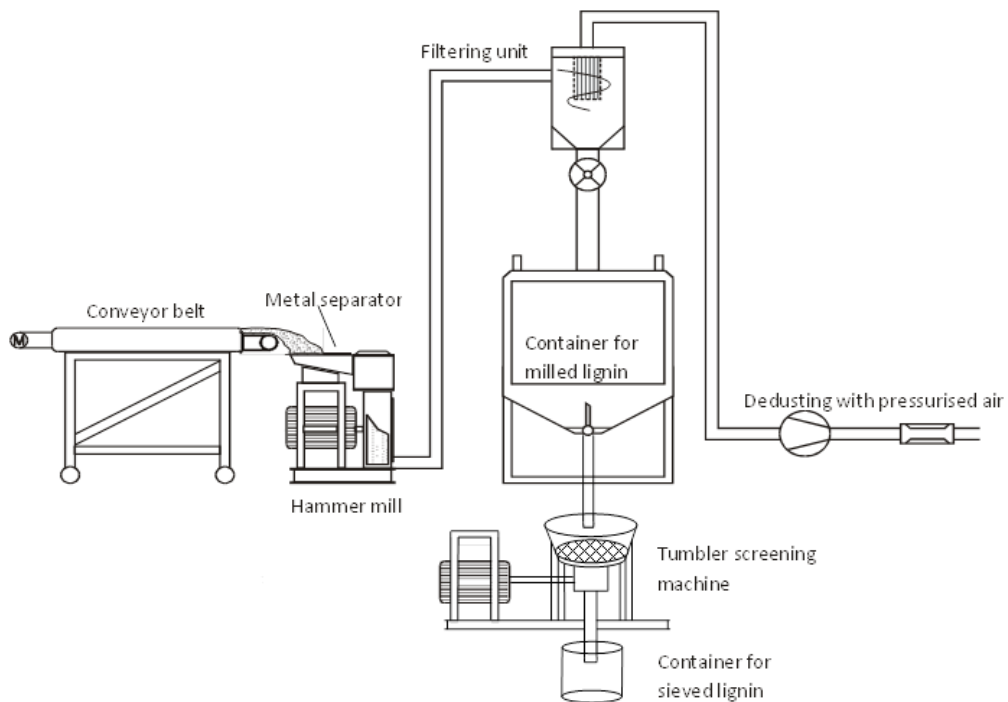


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Mahl-Prozesses

3.4 Feuerungsversuche und Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Staubfeuerungsanlage

Die Verbrennungsversuche wurden an der 500 kW_{th} Staubfeuerungsanlage (KSVA: Kohlenstaubverbrennungsanlage) vorgenommen. Die Brennkammer besteht aus vier zylindrischen Segmenten, die übereinander angeordnet sind. Den Abschluss nach oben bildet die Muffel mit mittig platziertem Brenner, integriertem Flammenwächter und einem Gas-Zündbrenner. Die drei oberen Segmente der Brennkammer sind doppelwandig und mit Wasserkühlung ausgeführt. Jedes dieser Segmente ist mit vier mal fünf Messöffnungen ausgestattet, die je um 90° versetzt über den Umfang verteilt sind. Werden diese Öffnungen nicht genutzt, sind sie mit Blindflanschen gasdicht verschlossen und Feuerfeststeine verhindern allzu große thermische Verluste. Die oberen Segmente sowie die Muffel sind mit einer feuerfesten Ausmauerung versehen. Das vierte Segment der Brennkammer besteht aus einem zylindrischen Teil und einem Aschetrichter. Es ist ebenfalls wassergekühlt, verfügt jedoch nicht über eine Ausmauerung. Das Kühlwasser fließt von unten nach oben durch die einzelnen Segmente. Unterhalb der Brennkammer befindet sich ein gasdichter Behälter zum Auffangen von Asche und Schlacke. Abbildung 3.9 zeigt eine detaillierte Zeichnung der KSVA mit Aschetrichter und Position der Messöffnungen.

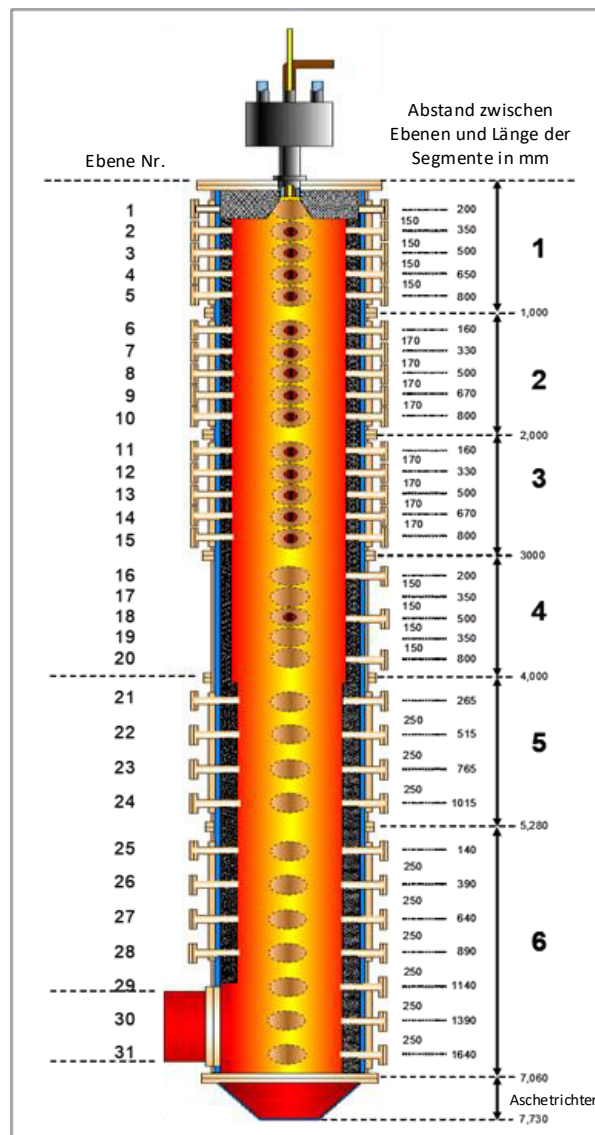


Abbildung 3.9: Schemazeichnung der KSVA mit Messöffnungen

Die Versuchsanlage ist mit einem SCR Katalysator, einem elektrostatischen Abscheider (ESP) und einem abschließenden Tuchfilter ausgestattet. Tuchfilter, SCR und ESP können durch Bypässe einzeln umgangen werden. Abbildung 3.10 zeigt eine Skizze der aktuellen Anlagenkonfiguration.

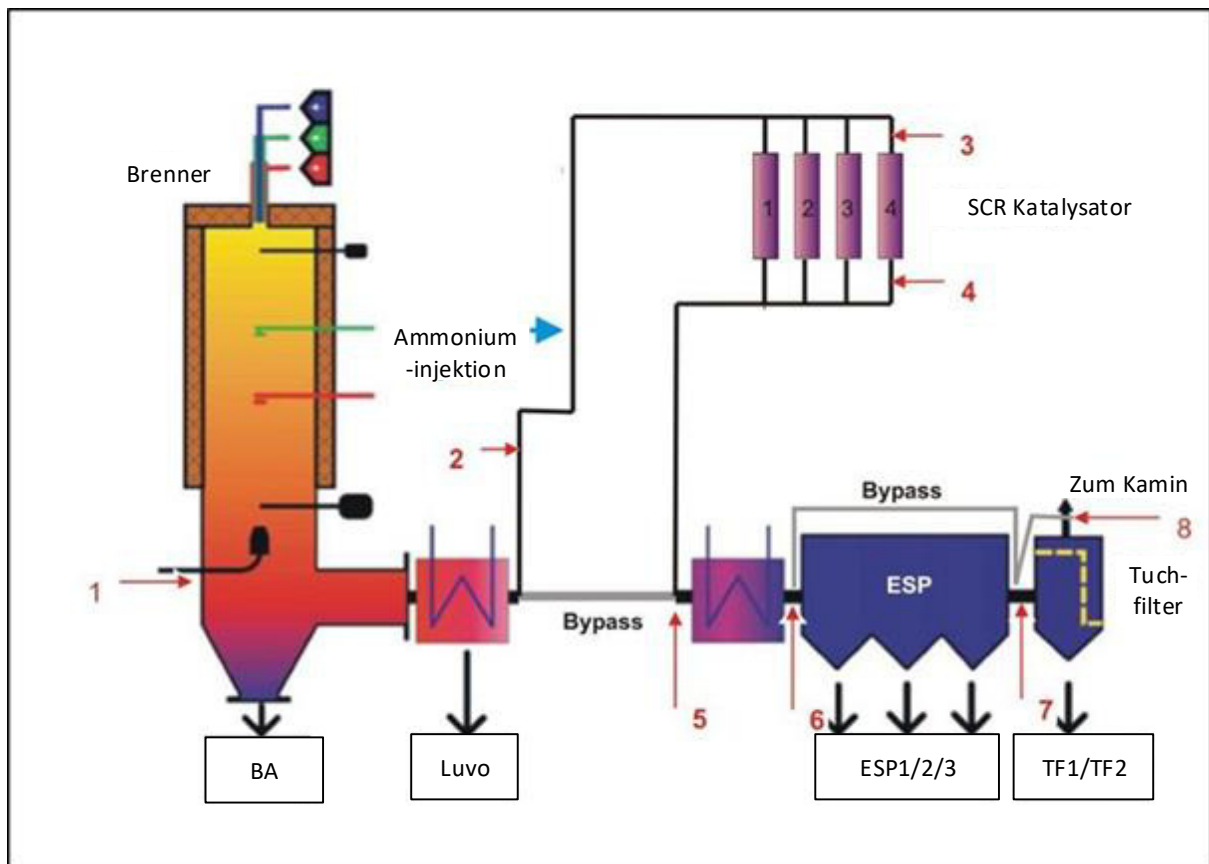


Abbildung 3.10: Skizze der KSV mit Rauchgasbehandlungsaggregaten

Die Messungen während der Feuerungsversuche wurden alle auf Ebene 15 durchgeführt (entspricht dem Überhitzer-Bereich). HCl wurde aufgrund des hohen CO-Anteils auf Ebene 15 (der für das FTIR-Messgerät schädlich ist) am Brennkammerende gemessen (Abbildung 3.11).

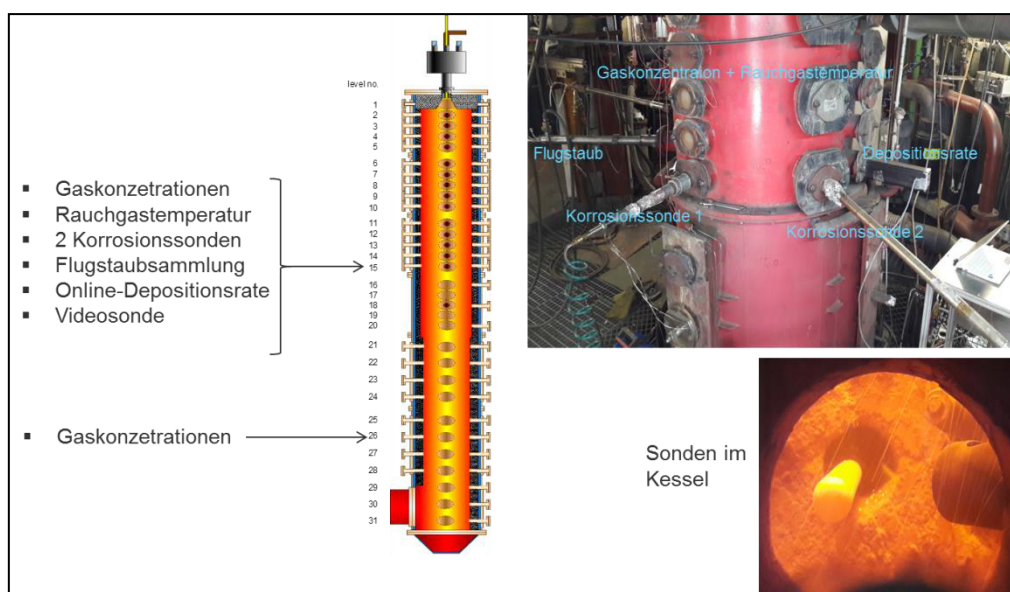


Abbildung 3.11: Die Anlage mit den einzelnen Mess- und Entnahmeöffnungen

3.4.2 Messtechnik und Probenahme

Zur Bewertung der Korrosion und Deposition der jeweiligen Brennstoffgemische werden im Wesentlichen die gewonnenen Gaskonzentrationsdaten von CO, O₂, SO₂, HCl, SO₃ und H₂O herangezogen. Darüber hinaus werden auch die gewonnenen (Alkali-/KCl-reichen) Flugstäube und Filteraschen für eine Bewertung herangezogen. Elektronenmikroskopische Depositionsuntersuchungen im Hinblick auf Korrosion werden im Anschluss an die Auslagerungen folgen.

Rauchgaszusammensetzung

Die KSVA ist am Ende der Brennkammer mit Gasanalytoren ausgestattet, die die Rauchgaskonzentrationen (CO₂, CO, NO_x, SO₂, O₂) kontinuierlich messen. Zusätzlich wurde an dieser Stelle diskontinuierlich die HCl-Konzentration gemessen. Das laterale und vertikale Profil der Rauchgaskonzentrationen wird mit einer Saugsonde gemessen, die durch die Messöffnungen eingeführt und entlang des Ofenradius verschoben wird. Mit der gleichen Sonde kann die Rauchgastemperatur an jeder Stelle im Ofen gemessen werden. Für die HCl- und H₂O-Messung wurde eine FTIR (Fourier-Transformation Infrarotstrahlung) mit dem Analysator "Gasmeter DX 4000" verwendet.

Tabelle 3.2 listet die für die Standardgasanalyse verwendeten Analytoren, Messtechniken und Kalibrier gases auf. Es folgen weitere Probenahmeverfahren zur Bestimmung zusätzlicher Gaskonzentrationen.

Tabelle 3.2: Geräte und Verfahren zur Standardgasanalyse

| Compound | Measurement technique | Manufacturer |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| O₂ | Paramagnetism | ABB EL 3020 |
| CO₂ | NDIR | ABB EL 3020 |
| CO | NDIR | Siemens/Ultramat 23 |
| NO_x | Chemiluminescence | ECO Physics (CLD 700EI and CLD 822S) |
| SO₂ | NDIR | NDIR Siemens/Ultramat 23 |

Ungekühlte Depositionssonde mit online Messung der Depositionsrate

Um das Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten eines Brennstoffes in der Hochtemperaturzone eines Kessels zu untersuchen hat das IFK eine Sonde entwickelt, mit der Depositionsproben auf einer keramischen Oberfläche bei Rauchgastemperatur gesammelt werden können. Das entspricht der äußeren Schicht von Depositionen auf Wärmeübertrageroberflächen in Kesseln. Gleichzeitig wird die Depositionsrate als Funktion der Zeit gemessen. Eine schematische Zeichnung des Systems ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

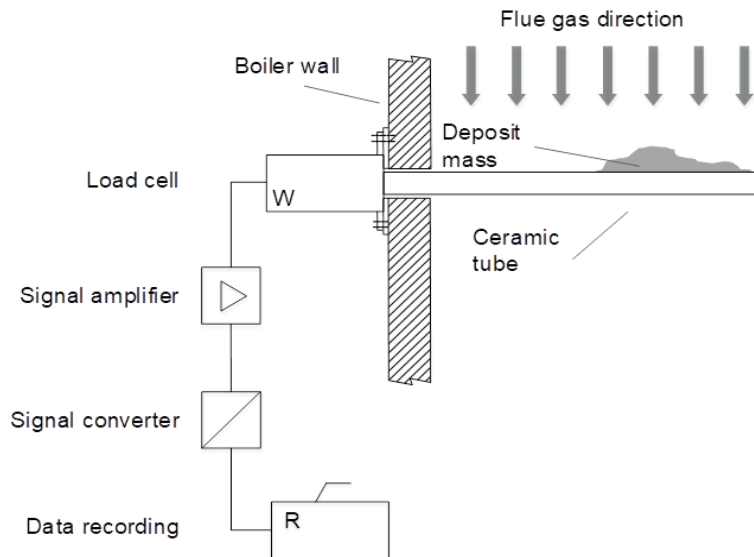


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der ungekühlten Depositionsratesonde

Temperaturgeregelte Depositions- und Materialsonde (kurz: Korrosionssonde)

Zur Charakterisierung von Ablagerungen und deren Wechselwirkungen mit den Basismaterialien auf rauchgasberührten Heizflächen (Verdampfer / Überhitzer) kann eine luftgekühlte Sonde in gleicher Weise wie zuvor beschrieben eingesetzt werden. In diesem Projekt wurde die Ebene 15 für die Anwendung der Korrosionssonde gewählt. Die luftgekühlte Sonde wird zum Sammeln von Depositionsproben sowie zur Untersuchung der Korrosion (Mechanismen) der Prüfmaterialien eingesetzt. Druckluft wird als direktes Kühlmittel verwendet, um die Oberflächentemperatur des Rohres zu regeln, die mit Thermoelementen gemessen wird. Die Steuerung der Kühlleistung erfolgt über Regelventile. Abbildung 3.13 zeigt einige Bilder der Sonde, um einen Eindruck davon zu vermitteln, wie die Messung durchgeführt wird.

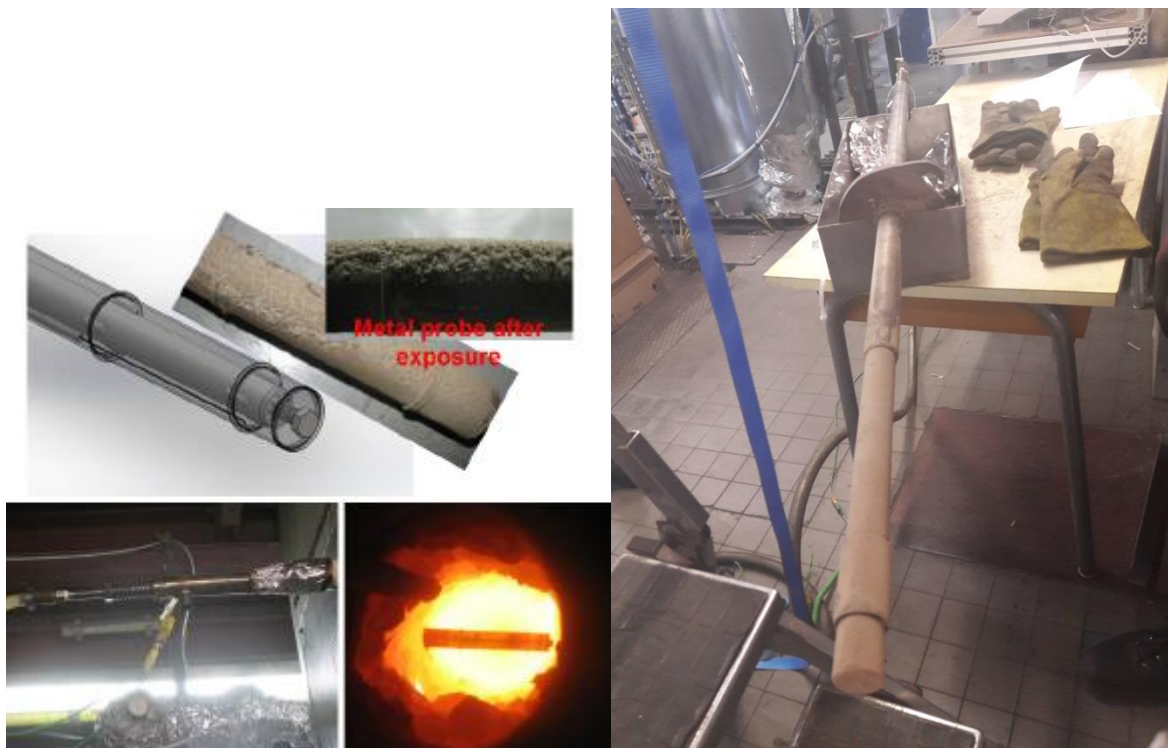


Abbildung 3.13 Durchführung der Korrosionsmessung

Flugasche-Probenahmen

Für die Flugascheprobe wurde eine Absaugsonde verwendet. Die Sonde wird bis zur Mitte in die Brennkammer eingeführt und das Rauchgas wird zusammen mit den Flugaschepartikeln angesaugt. Der Saugdruck wird durch ein Injektorsystem erzeugt. Der Luftdruck wird am Injektoreinlass bei 4,5 bar gehalten, um den für die Probenahme erforderlichen Sog aufrechtzuerhalten. Die Flugaschepartikel werden durch einen Zyklon am Ende der Sonde abgetrennt (Abbildung 3.14).

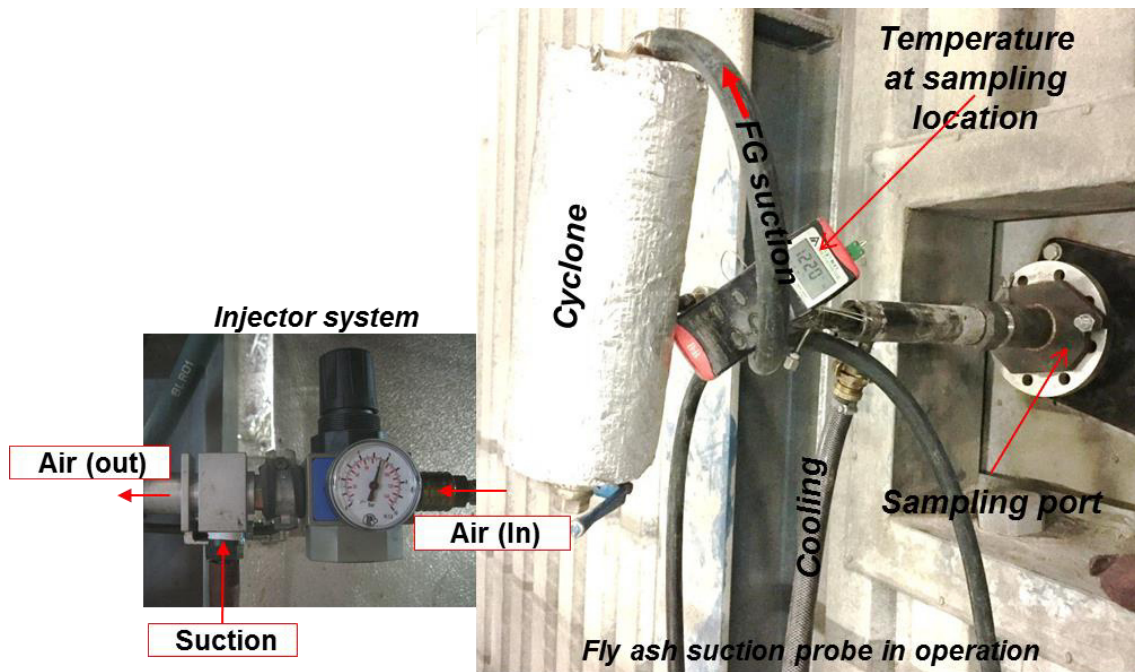


Abbildung 3.14: Flugasche-Absaugsonde

Elektro-Filter Probenahme

Der Elektrofilter (trocken) wird zur Abscheidung von Ascheteilchen aus dem Rauchgas eingesetzt. Die aus dieser Einheit gesammelte Asche wird als ESP-Asche (ESPI, ESPII und ESPIII, entsprechend den einzelnen ESP-Abschnitten) benannt (Abbildung 3.10 zeigt die Elektrofilter im Gesamtsystem). Das DFI erhielt für die Langzeitauslagerungen die Elektrofilteraschen, die in größeren Mengen gesammelt werden können.

3.5 Auslagerungsversuche im Labor

Das Korrosionsverhalten der ausgewählten Grundwerkstoffe im unbeschichteten und beschichteten Zustand wurde im Rahmen des Projekts anhand zweier unterschiedlicher Versuchsreihen untersucht. Die Kurzzeitversuche (siehe Unterkapitel 3.5.1) zielten auf eine Vorabselektion zwischen den Beschichtungen sowie die Untersuchung ihres Schutzpotentials ab. Im Gegensatz hierzu lag der Fokus der Langzeitauslagerungen (siehe Unterkapitel 3.5.2) auf der Untersuchung des langfristigen Korrosionsverhaltens unter realitätsnahen Bedingungen und der Generierung eines Lebensdauermodells für Werkstoffe und Beschichtungen. In beiden Fällen wurde der in Abbildung 3.15 dargestellte Versuchsaufbau eingesetzt. Die Unterschiede hinsichtlich Auslagerungsbedingungen und Probenanordnung sind in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben.

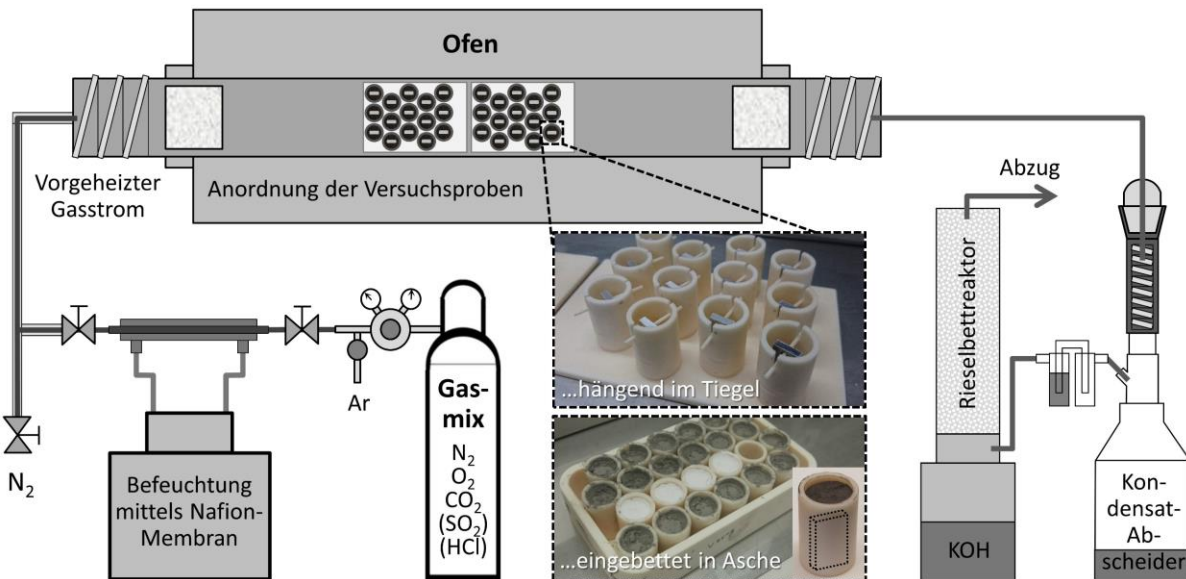


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Korrosionsprüfstandes mit Gaszufuhr, Ofen und Gasreinigung; Proben für korrosionsbeschleunigende Versuche hängend im Tiegel und für Langzeitversuche eingebettet in Asche

3.5.1 Korrosionsbeschleunigende Kurzzeitversuche

Für diese Versuchsreihe wurden die unbeschichteten und beschichteten Versuchsprouben nach Herstellung mit zwei unterschiedlichen Salzmischungen nach ISO 17224:2015 besprüht [76]. Salzmischung 1, ein Gemisch aus 50 Gew.-% Na₂SO₄ und 50 Gew.-% K₂SO₄ (reine Sulfate zur Simulation reiner Kohlefeuerungsbedingungen) weist einen Schmelzpunkt von 848°C auf, welcher sich damit oberhalb der vorliegenden Auslagerungstemperatur von 650°C befindet. Im Gegensatz dazu weist Salzmischung 2, dasselbe Gemisch mit Zugabe von 20 Gew.-% KCl (Beimischung von Chloriden zur Simulation von Biomasse-(Mit)Verbrennung), in dieser Zusammensetzung einen Schmelzpunkt von 590°C auf und ist damit unter den gegebenen Testbedingungen von vornherein flüssig. Zur Schmelzebildung ist die Entstehung von Eutektika mit Korrosions- und Reaktionsprodukten daher nicht explizit erforderlich. Nach dem Aufsprühen auf die Probenoberflächen bis zu einer Konzentration der festen Bestandteile von 10 mg/cm² wurden die Versuchsprouben nach ISO 21608:2012 in geschlitzten Keramiktiegeln aufgehängt und der Prozessatmosphäre ausgesetzt [65]. Die Versuchsbedingungen der Auslagerung sind in Tabelle 3.3 zusammenfassend dargestellt. Sie sind besonders aggressiv und korrosionsbeschleunigend in Anbetracht der hohen Auslagerungstemperatur, des hochkorrosiven Versuchsgases und der reinen Salzablagerungen ohne Inertanteil.

Tabelle 3.3: Bedingungen für die korrosionsbeschleunigenden Kurzzeitversuche

| Temperatur | Auslagerungs-dauer | Komponente Versuchsgas | Gaszusammensetzung | |
|-------------------------|--------------------|------------------------|--|--|
| | | | Simulierte Kohleverbrennung | Simulierte Biomasse-Mitverbrennung |
| 650°C | 100 h | CO ₂ | 15 Vol.% | 15 Vol.% |
| | | O ₂ | 4 Vol.% | 4 Vol.% |
| | 300 h | H ₂ O | 6 Vol.% | 6 Vol.% |
| | | N ₂ | Rest | Rest |
| | | SO ₂ | 1000 ppm | 1000 ppm |
| | | HCl | 500 ppm | 500 ppm |
| Aufgesprühter Salzbelag | | | Salzmischung 1 (Na,K) ₂ SO ₄ | Salzmischung 2 (Na,K) ₂ SO ₄ + KCl |

3.5.2 Langzeitauslagerungen unter realen Aschen

Im Gegensatz zu den aggressiven Bedingungen der Kurzeitauslagerungen wurden die Langzeitauslagerungen in Nachbildung realitätsnaher Kohle-, Mitverbrennungs- und reiner Strohfeuerungsbedingungen durchgeführt. Die Versuchsproben wurden hierzu in die gesammelte Asche aus der Kohle- und Strohpellet-Verbrennung an der 500 kW Pilotanlage des IFK eingebettet (Aschegewinnung und -zusammensetzung siehe Kapitel 4.4.3). Die Zusammensetzung des Versuchsgases wurde auf Basis der Messwerte aus der Pellet-Verbrennung bestimmt (vergleiche Tabelle 4.4). Tabelle 3.4 stellt die Auslagerungsbedingungen der verschiedenen Einstellungen für die Laborauslagerungen gegenüber.

Tabelle 3.4: Bedingungen für die Langzeitauslagerungen

| Temperatur | Auslagerungs- dauer | Komponente Versuchsgas | Gaszusammensetzung | | |
|----------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|-----------------|
| | | | 100% Kohle | 90/10% Kohle/Stroh | 100% Stroh |
| 550°C (nur bei 100% Stroh) | 300 h | CO ₂ | 15 Vol.% | 15 Vol.% | 15 Vol.% |
| | 1000 h | O ₂ | 4 Vol.% | 4 Vol.% | 4 Vol.% |
| 650°C | 1900 h | H ₂ O | 10 Vol.% | 10 Vol.% | 10 Vol.% |
| | | N ₂ | Rest | Rest | Rest |
| | | SO ₂ | 500 ppm | 500 ppm | - |
| | | HCl | - | 200 ppm | 200 ppm |
| Einbettung in Asche | | | Kohle- asche | Mitverbrennungs- asche | Stroh- asche |

3.6 Probencharakterisierung und Nachuntersuchungen

Vor der metallografischen Präparation wurden XRD-Messungen an den Werkstoffoberflächen ausgewählter Proben durchgeführt. Hierfür wurde ein Bruker D8 Röntgendiffraktometer mit Cu-K-Alpha Strahlung und einem Lynxeye Halbleiter-Detektor verwendet.

Beschichtete Proben im as-coated-Zustand wurden warmeingelegt und mit konventionellen Methoden metallografisch präpariert. Für die mikrostrukturelle Untersuchung der Querschliffe ausgelagerter Proben wurde hingegen auf das Kalteinbettverfahren mit zusätzlicher Vakuumimprägnierung zurückgegriffen. Dies ist notwendig, um brüchige Korrosionsprodukte zu stabilisieren und Abplatzungen entgegenzuwirken. Da einige der Korrosionsprodukte wasserlöslich sind – wie unter anderem ein Großteil der Metallchloride – wurde die metallographische Präparation der Schliffe wasserfrei nach Rahts et al. [77] durchgeführt.

Zur Schlichfcharakterisierung wurden mikroanalytische Standard-Methoden verwendet. Hierzu gehören Aufnahmen mit der Stereolupe (Fa. Leica MZ16A), mittels optischer Lichtmikroskopie (Fa. Leica DM6000M), Rasterelektronenmikroskopie (REM, Philips XL-40) sowie Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA, JEOL JXA-8100). Im Unterschied zum Rasterelektronenmikroskop, mit dem durch den verbauten EDX-Detektor (energy-dispersive X-ray spectroscopy: energiedispersive Röntgenspektroskopie) Rückschlüsse auf die Verteilung verschiedener Elemente im Bild gezogen werden können, ermöglicht die Elektronenstrahlmikrosonde die Erstellung von Elementverteilungsbildern und Konzentrationsverläufen nach dem WDX-Prinzip (wavelength-dispersive X-ray spectroscopy: wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie).

Um die Angriffstiefe an beschichteten und unbeschichteten Proben nach Auslagerung unter korrosiver Atmosphäre zu bestimmen, wurde die Methode der „dimensional metrology“ nach Nicholls et al. aus

beispielsweise [78] angewendet. Im vorliegenden Projekt wurde der Materialverlust des Substrats bestimmt, indem der verbliebene unbeschädigte Probenquerschnitt entlang der Schliffe präzise vermessen wurde. Zur Automatisierung des Messvorgangs wurde eine kommerziell erhältliche Software verwendet (GFal e.V. Layers). Unter Berücksichtigung der Beschichtungsdicken wurde anschließend die Differenz zu den Probendurchmessern vor Auslagerung berechnet.

4 Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sind die wesentlichen Ergebnisse des vorliegenden Projekts zusammenfassend dargestellt. Im Fokus der Darstellung steht hierbei die Entwicklung geeigneter Hochtemperaturbeschichtungen mit anschließender Bewertung anhand von Feldversuchen und Laborauslagerungen sowie Lebensdauermodellierung. Die Darstellung dieses Fokusthemas mit Verweis auf die jeweiligen Kapitel zeigt schematisch Abbildung 4.1.

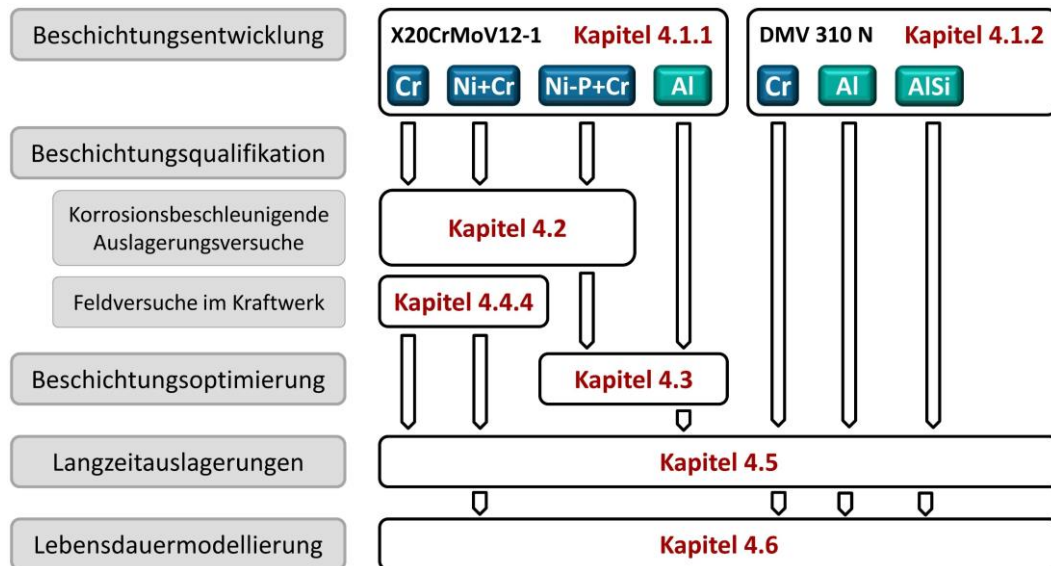


Abbildung 4.1: Schematische Übersicht zur Darstellung von Beschichtungsentwicklung bis Lebensdauermodellierung in diesem Kapitel

4.1 Beschichtungsentwicklung und -charakterisierung

4.1.1 Beschichtungen auf X20CrMoV12-1

Zum Korrosionsschutz des ferritisch-martensitischen X20CrMoV12-1 wurden 3 unterschiedliche Beschichtungen auf Cr-Basis sowie eine weitere auf Al-Basis hergestellt. Sie beruhen alle auf dem Ansatz, die Randzone des Werkstoffs mit Chrom bzw. Aluminium anzureichern. Diese Elemente stehen dadurch in größerer Menge bzw. Konzentration zur Bildung potentiell schützender Oxidschichten zur Verfügung.

Aus der Gruppe der Cr-basierten Beschichtungen ist ein Schliff der reinen Chrom-Beschichtung („X20 + Cr“) in Abbildung 4.2a dargestellt. Anhand des ESMA-Konzentrationsprofil aus Abbildung 4.2b wird deutlich, dass sich durch Anwendung des Packzementierverfahrens mit Cr-Pulver eine Chromcarbideckschicht bildet, an die sich eine Diffusionszone mit bis zu 16 Gew.-% Chrom gegenüber den etwa 12 Gew.-% im Substrat anschließt.

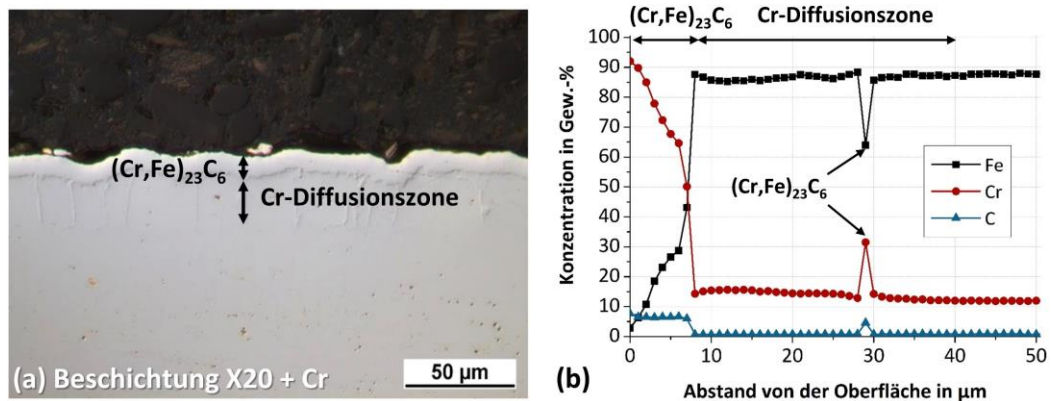


Abbildung 4.2: Cr-Beschichtung nach Herstellung auf X20CrMoV12-1, (a) Querschliff im Lichtmikroskop, (b) ESMA-Konzentrationsprofil

Die im Projekt neu entwickelte Beschichtung „X20 + Ni+Cr“ ist in Abbildung 4.3a dargestellt. Im Gegensatz zur reinen Cr-Beschichtung unterscheidet sie sich durch die Applikation einer elektrochemischen Nickel-Schicht als Zwischenschritt vor der Chromierung. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, soll die Anreicherung von Ni und Cr gleichzeitig Korrosionsbeständigkeit vor dem Angriff durch Schwefel- als auch durch Chlorverbindungen bei Biomasse-(Mit)Verbrennung gewährleisten. In Analogie zur reinen Chrom-Beschichtung bildet sich im Packzementierprozess ebenfalls ein Chromcarbid als Deckschicht, an das sich eine Cr- und Fe-haltige austenitische Diffusionszone anschließt. Ihre Funktion als Reservoir-Zone wird im Konzentrationsprofil von Chrom (siehe Abbildung 4.3b) besonders deutlich, das aufgrund der hohen Löslichkeit von Chrom in der austenitischen Phase in besonders großen Mengen eindiffundiert. In diesem Bereich wird eine Anreicherung von bis zu 23 Gew.-% erreicht, was auf dem Niveau des bis zu 25 Gew.-% Cr-haltigen Referenzwerkstoffs DMV 310 N liegt.

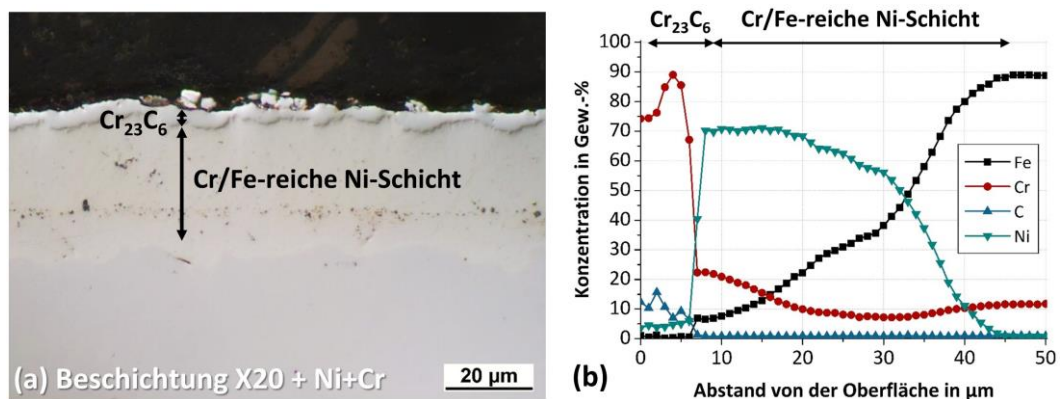


Abbildung 4.3: Ni+Cr-Beschichtung nach Herstellung auf X20CrMoV12-1, (a) Querschliff im Lichtmikroskop, (b) ESMA-Konzentrationsprofil

Die in Abbildung 4.4a dargestellte Beschichtung „X20 + Ni+P+Cr“ beruht prinzipiell auf demselben Schutzkonzept durch Cr und Ni. Statt des elektrochemischen Vernickelns wurde jedoch die chemische Abscheidung einer phosphorhaltigen Nickelschicht vor dem Chromieren im Packzementierverfahren als industriell verbreitete Alternative eingesetzt. Die resultierende Mikrostruktur, siehe Abbildung 4.4b, unterscheidet sich fundamental von der der Ni+Cr-Beschichtung. Durch die Wärmebehandlung und Eindiffusion von Chrom während des Packzementierverfahrens bilden sich aus der ursprünglich vorwiegend amorphen Nickel-Phosphor-Schicht verschiedene kristalline Strukturen aus. Die in Abbildung 4.4b tabellarisch gelisteten ESMA-Punktmessungen lassen vermuten, dass es sich hierbei

vorwiegend um Phosphide und Carbide handelt. Diese sind in eine austenitische Matrix eingebettet, die an Phosphor verarmt ist, jedoch große Mengen an Chrom enthält (bis zu 21 Gew.-%).

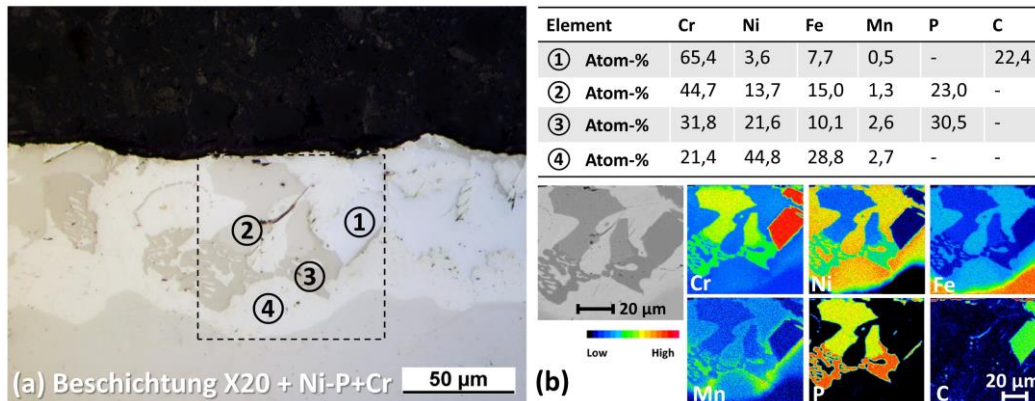


Abbildung 4.4: Ni-P+Cr-Beschichtung basierend auf hochphosphorhaltiger Ni-P-Abscheidung nach Herstellung auf X20CrMoV12-1, (a) Querschliff im Lichtmikroskop mit markierten Positionen der Punktmessungen, (b) Ergebnisse der Punktmessungen und ESMA-Elementverteilungsbilder zum links umrahmten Bildausschnitt

Als vierte Beschichtung auf X20CrMoV12-1 wurde im vorliegenden Projekt die in Abbildung 4.5a dargestellte Aluminium-Schlackerbeschichtung „X20 + Al“ hergestellt und untersucht. Durch die Eindiffusion von Aluminium in den Randbereich soll im Gegensatz zu den 3 zuvor beschriebenen Beschichtungen auf Cr-Basis die Bildung eines schützenden Aluminiumoxids im Betrieb erreicht werden. Werden zur Eindiffusion des Schlackers Temperaturen deutlich oberhalb der Einsatzgrenze des Werkstoffs eingesetzt, besteht die Gefahr, die ferritisch-martensitische Mikrostruktur und damit die mechanischen Eigenschaften des Substrats nachhaltig zu beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurde die Wärmebehandlung im Herstellungsprozess der vorliegenden Beschichtung an die Vergütungsparameter des ferritisch-martensitischen Stahls angelehnt. Dies bietet den Vorteil, die Kombination aus Werkstoff und Beschichtung nach Einbau am Einsatzort grundsätzlich ohne nachträgliche Wärmebehandlung einsetzen zu können. Konzentrationsprofile von Fe, Cr und Al in der Beschichtung sind in Abbildung 4.5b dargestellt. Aufgrund deutlicher Fe-Auswärts- verbunden mit Al-Einwärtsdiffusion bildet sich vorwiegend das aluminiumarme FeAl. Dieses ist mit FeAl₂- sowie (Cr,Fe)₅Al₈-Ausscheidungen durchsetzt. Aufgrund der Sprödhheit der gebildeten Phasen sowie unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten gegenüber dem Substrat sind bereits im Ausgangszustand vereinzelt Risse durch die Aluminidphasen bis in den Bereich der Interdiffusionszone zu erkennen. [79;80]

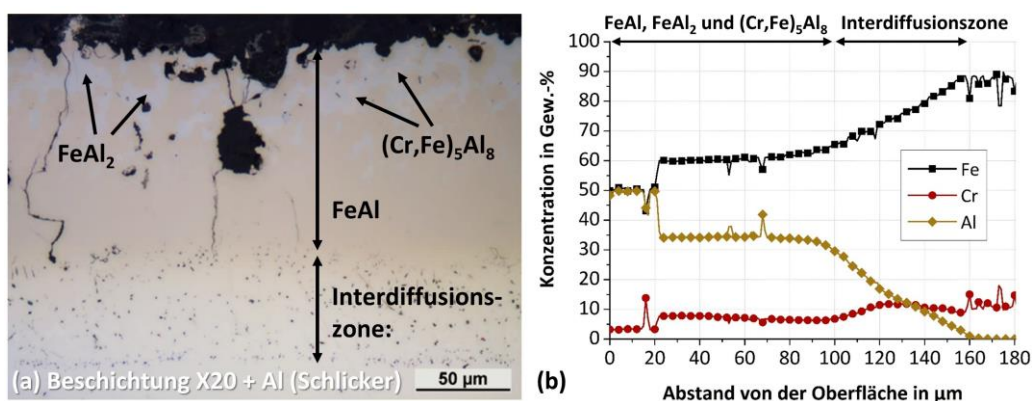


Abbildung 4.5: Al-Schlackerbeschichtung nach Herstellung auf X20CrMoV12-1, (a) Querschliff im Lichtmikroskop, (b) ESMA-Konzentrationsprofil

4.1.2 Beschichtungen auf DMV 310 N

In Analogie zur Chromierung des ferritisch-martensitischen X20CrMoV12-1 wurde der austenitische DMV 310 N im Randbereich mit Cr angereichert. Das Resultat nach Anwendung des Packzementierverfahrens, die Beschichtung „DMV + Cr“, ist in Abbildung 4.6a dargestellt. Als Deckschicht bildet sich in gleicher Weise ein chromreiches Cr-Carbid, auf welches eine schmale Cr-Diffusionszone folgt (siehe Abbildung 4.6b). Die Konzentration an Cr im Randbereich des austenitischen Gefüges wird durch die Chromierung auf bis zu 32 Gew.-% angehoben. Auf die Anreicherung mit Nickel als weitere Beschichtungsalternative (siehe Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 für X20CrMoV12-1) wurde gezielt verzichtet, da der austenitische Werkstoff bereits etwa 20 Gew.-% Nickel enthält.

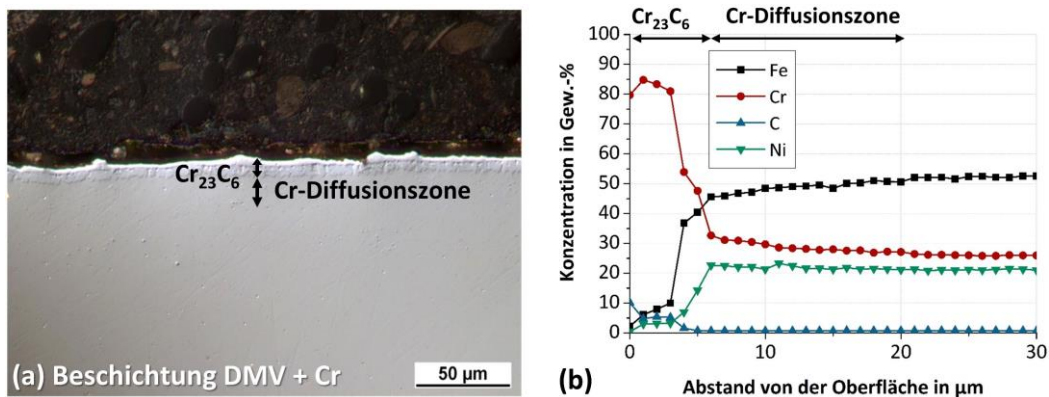


Abbildung 4.6: Cr-Beschichtung nach Herstellung auf DMV 310 N,
(a) Querschliff im Lichtmikroskop, (b) ESMA-Konzentrationsprofil

Zum Vergleich mit dem Korrosionsschutzpotentials der Cr-Beschichtung wurden stattdessen 2 Aluminium-basierte Beschichtungen auf dem austenitischen Werkstoff hergestellt, siehe Abbildung 4.7a und b. Beide Alitierbeschichtungen wurden mit dem Schlickerverfahren unter Verwendung identischer Applikationsparameter erzeugt. Sie unterscheiden sich lediglich durch den Einsatz reinen Al-Pulvers zur Herstellung der Beschichtung „DMV + Al“ bzw. von AlSi-Pulver in eutektischer Zusammensetzung für die Beschichtung „DMV + AlSi“. Die Elementverteilungsbilder unterhalb der beiden lichtmikroskopischen Schliffe verdeutlichen, dass in beiden Fällen vergleichbare Mikrostrukturen und Beschichtungsdicken resultieren. In beiden Fällen bildet sich eine Deckschicht aus $(\text{Ni},\text{Fe})\text{Al}$ gefolgt von einer dünnen, Cr-reichen Interdiffusionszone. Neben der Bildung von Aluminiumnitriden sind im Aluminid der AlSi-Beschichtung zusätzlich noch feinverteilte Chrom-Silizium-reiche Ausscheidungen zu erkennen. Da die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Aluminide in derselben Größenordnung wie die des austenitischen Substrats liegen [79], gelang die Applikation beider Alitier-Beschichtungen auf DMV 310 N annähernd defektfrei mit homogener Mikrostruktur und gleichmäßiger Dicke.

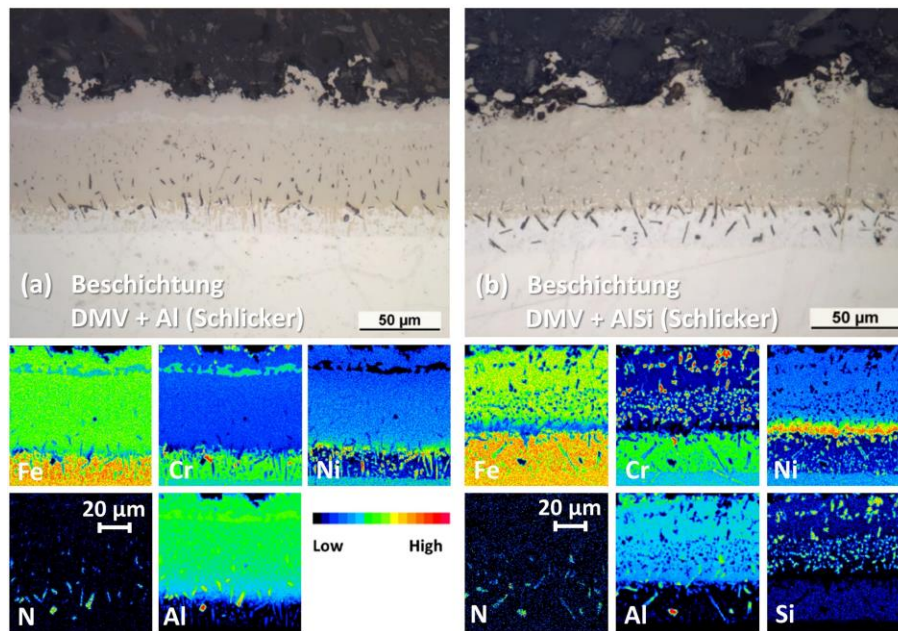


Abbildung 4.7: Alitier-Beschichtungen nach Herstellung auf DMV 310 N jeweils im Querschliff (Lichtmikroskop) und darunter ESMA-Konzentrationsprofile, (a) Al-Schlickerbeschichtung, (b) AlSi-Schlickerbeschichtung

4.2 Korrosionsbeschleunigende Auslagerungsversuche

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Kurzeitlagerungsversuche zur Beschichtungsselektion und -qualifikation zusammenfassend dargestellt. Für die ausführliche Präsentation und Diskussion der Resultate wird an dieser Stelle auf die projektbezogene Veröffentlichung verwiesen [81].

Die Beschädigung des Substrats für die unbeschichteten Grundwerkstoffe sowie den beschichteten X20CrMoV12-1 (Cr-, Ni+Cr-, Ni-P+Cr-Beschichtung) wurde quantifiziert und ist in Abbildung 4.8 zusammenfassend dargestellt. Abbildung 4.8a zeigt den Abtrag des Grundwerkstoffs für Proben, die zuvor mit der Salzmischung aus reinen Sulfaten besprüht wurden (Simulation beschleunigten Angriffs unter Kohleverbrennung), während Abbildung 4.8b die Resultate für die KCl-haltige Salzmischung beinhaltet (Simulation beschleunigten Angriffs unter Biomasse-(Mit)Verbrennung). Querschliffe der jeweils untersuchten Proben für alle Zustände mit 300 h Auslagerungsdauer sind in Abbildung 4.9 für die Grundwerkstoffe und in Abbildung 4.10 für die 3 Beschichtungen auf X20CrMoV-12-1 dargestellt.

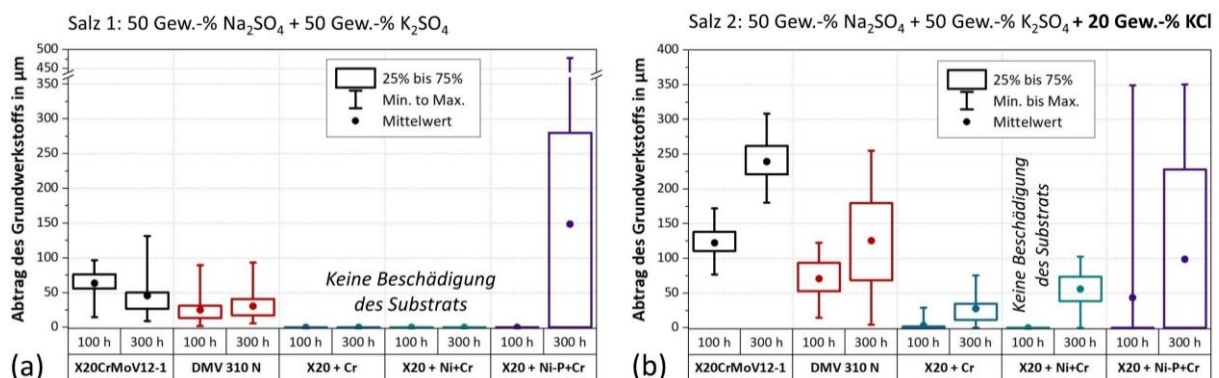


Abbildung 4.8: Beschädigung des Substrats für unbeschichtete und beschichtete Grundwerkstoffe (a) unter Salzbelag 1, (b) unter Salzbelag 2

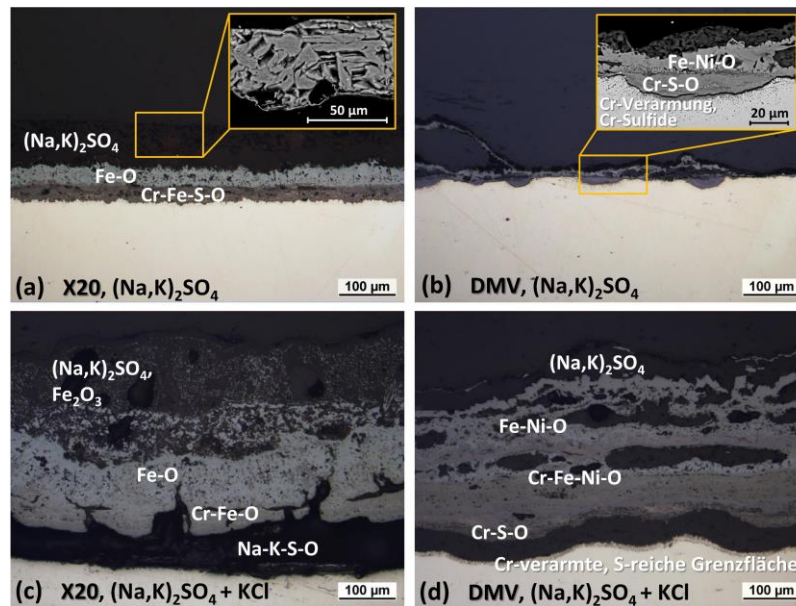


Abbildung 4.9: (a) und (c) X20CrMoV12-1, (b) und (d) DMV 310 N nach 300 h Auslagerung bei 650°C mit Salzbelägen 1 oder 2

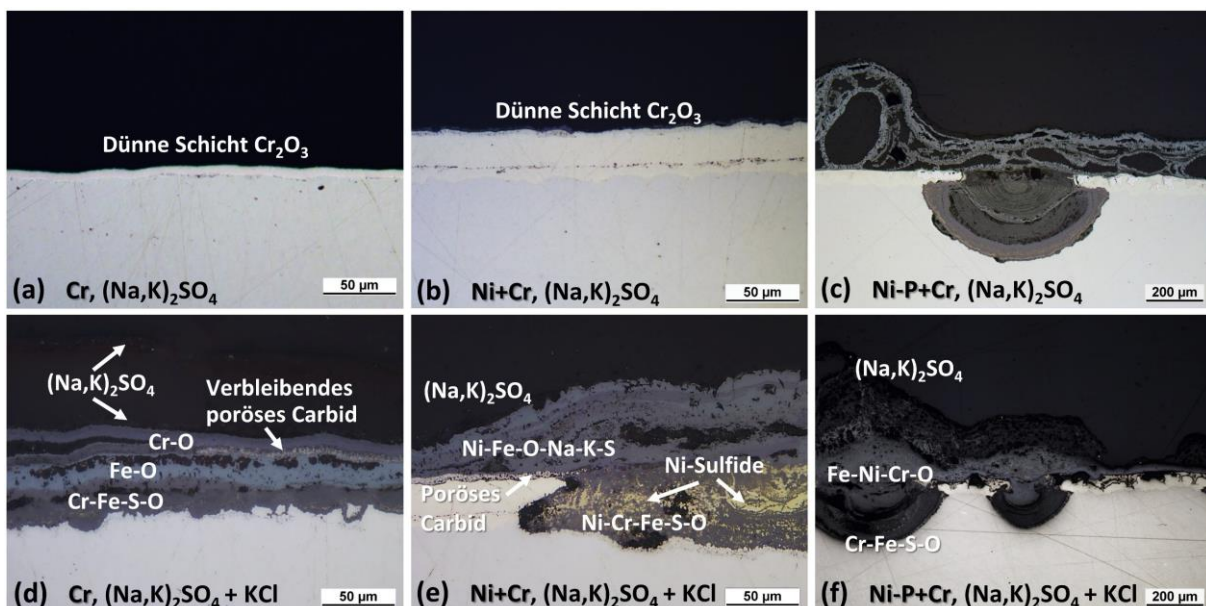


Abbildung 4.10: (a) und (d) Cr-Beschichtung, (b) und (e) Ni+Cr-Beschichtung, (c) und (f) Ni-P+Cr-Beschichtung auf X20CrMoV12-1 nach 300 h Auslagerung bei 650°C mit Salzbelägen 1 oder 2

Zusammenfassend und unter Berücksichtigung der Analysen aus [81] lassen sich folgende Rückschlüsse aus den korrosionsbeschleunigenden Auslagerungen unter reinen Salzmischungen ziehen:

- Im Vergleich zum unbeschichteten Austeniten DMV 310 N zeigten die beiden Beschichtungen Cr und Ni+Cr gute Korrosionsbeständigkeit, sodass die Lebensdauer des ferritisch-martensitischen Substrats X20CrMoV12-1 unter beiden Salzmischungen deutlich erhöht werden konnte. Die Beschichtungen wurden lediglich nach 300 h Auslagerungszeit unter der Chlorid-haltigen Salzmischung 2 nennenswert beschädigt, was sich auf das korrosionsbeschleunigende Zusammenspiel unterschiedlicher Angriffsmechanismen zurückführen lässt.
- Aufgrund ihrer tiefschmelzenden Zusammensetzung führte die Verflüssigung der Salzablagerungen (Salzmischung 2) zu einem frühzeitigen Übergang von Inkubation- in eine schnell

fortschreitende Propagationsphase sowohl für die Grundwerkstoffe als auch für die Beschichtungen (vergleiche insbesondere Abbildung 4.9a gegenüber c und b gegenüber d).

- Durch die Chlorid-induzierte Auflösung schützender Oxidschichten (vergleiche Gleichung 2.4 und 2.5) entstand zwischenzeitlich Kaliumchromat, das wiederum tiefschmelzende Eutektika mit Kaliumchlorid bilden kann.
- Chromcarbide wurden durch die chlorhaltige Salzschnmelze bevorzugt angegriffen und aufgelöst. Aus der durchgehenden Cr_{23}C_6 -Schicht bildet sich unter reinen Sulfatsalzen zwar eine dünne Chromoxid-Schicht (siehe Abbildung 4.10a und b), in Gegenwart von KCl hat sie allerdings keinen schützenden Charakter, siehe Abbildung 4.10d und e.
- Durch die Sulfatierung von KCl aus den aufgespritzten Salzablagerungen nach Gleichung 2.2 und 2.3 wird gasförmiges HCl und/oder Cl_2 freigesetzt. Beide Spezies können durch aktive Oxidation bekanntermaßen erhöhte Korrosionsraten hervorrufen, was im vorliegenden Fall die Ausbildung schnellwachsender und nicht-schützender Oxidschichten zur Folge hatte.
- Allgemein erwies sich die Anreicherung der Werkstoff- und Beschichtungsrandbereiche mit Chrom als vorteilhaft. Durch Nickel als Beschichtungselement wurde der Übergang vom Inkubationsstadium zum Propagationsstadium zeitlich verzögert, was auf eine höhere Beständigkeit von Nickel gegenüber Eisen in chlorhaltigen Umgebungen zurückgeführt wurde. Sobald die Oxidschicht lokal beschädigt wurde, trat bei der Ni+Cr-Beschichtung jedoch Pitting als Folge von Ni- Ni_3S_2 -induzierter Heißgaskorrosion auf. Durch den darauffolgenden schnell fortschreitenden Korrosionsangriff in Gegenwart flüssiger Schmelze wurde der ursprünglich positive Effekt von Nickel gegenüber der reinen Cr-Beschichtung wieder aufgehoben (vergleiche Abbildung 4.10d und e).
- Die stromlos applizierte Ni-P+Cr-Beschichtung als attraktive Alternative zur elektrochemischen Applikation von Nickel zeigte nur im Anfangsstadium der Auslagerung unter Sulfatsalzen hohe Korrosionsbeständigkeit. Die spröden Phosphid-Phasen erwiesen sich als Schwachstellen in der Beschichtungsmikrostruktur und trugen maßgeblich zum frühzeitigen mechanischen und chemischen Versagen der gesamten Beschichtung durch lokales (aber katastrophales) Pitting bei (siehe Abbildung 4.10c und f). Daher sind Verbesserungsschritte notwendig, um die Beschichtung weiter für den Einsatz zu qualifizieren (siehe Folgekapitel 4.3.1).

Dank der korrosionsbeschleunigenden Versuchsbedingungen mit reinen, unverdünnten Salzen konnte nach nur kurzen Auslagerungszeiten ein erstes aussagekräftiges Ranking zwischen den Grundwerkstoffen und dem Schutzpotential der verschiedenen neu entwickelten Beschichtungen erstellt werden. Um Aussagen über die Lebensdauer der Materialien treffen zu können bestand jedoch die Notwendigkeit, weitere Versuche mit möglichst realitätsnahen Auslagerungsbedingungen durchzuführen. Derartige Versuchsbedingungen wurden durch Einbettung der Proben in Kraftwerksasche geschaffen, welche während der Feuerung von Kohle und Biomasse-Brennstoffen generiert wurde (siehe Kapitel 4.4.4 mit gezielten Feldversuchen und die Ergebnisse der Langzeitauslagerungen aus Kapitel 4.5).

4.3 Beschichtungsoptimierung

4.3.1 Weiterentwicklung Beschichtung X20 + Ni-P+Cr zu geringeren Phosphorgehalten

Aufgrund der defektbehafteten Beschichtungsmikrostruktur und ihrer Anfälligkeit gegenüber Flüssigphasen (siehe korrosionsbeschleunigenden Auslagerungsversuche im vorangehenden Kapitel) wurde eine Modifizierung der Ni-P+Cr-Beschichtung vorgenommen. Hierzu wurde die bislang eingesetzte hochphosphorhaltige Nickel-Phosphor-Abscheidung (10-12 Gew.-% P) durch eine niedrigphosphor-

haltige Lösung (1-3 Gew.-% P) substituiert. Ziel war die deutliche Reduktion bzw. Unterdrückung der Bildung spröder Phosphidphasen während der anschließenden Chromierung. Das Beschichtungsergebnis der Weiterentwicklung ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Obwohl die Ausbildung von Phosphiden deutlich reduziert werden konnte (vergleiche Abbildung 4.4), stellen die vorhandenen Phosphidphasen nach wie vor lokale Schwachpunkte der Beschichtung dar. Dies wird besonders anhand der ersichtlichen Rissbildung bereits im Herstellungszustand deutlich. Aufgrund dessen wurde auf eine Langzeitauslagerung und Lebensdauermodellierung der Beschichtung im vorliegenden Entwicklungsstadium verzichtet. Mögliche Weiterentwicklungen könnten im Austausch des Nickel-Phosphorbades gegen eine Nickel-Bor-Abscheidung oder im Einsatz neuartiger chemischer Abscheidungsprozesse von Reinstnickel bestehen [82;83].

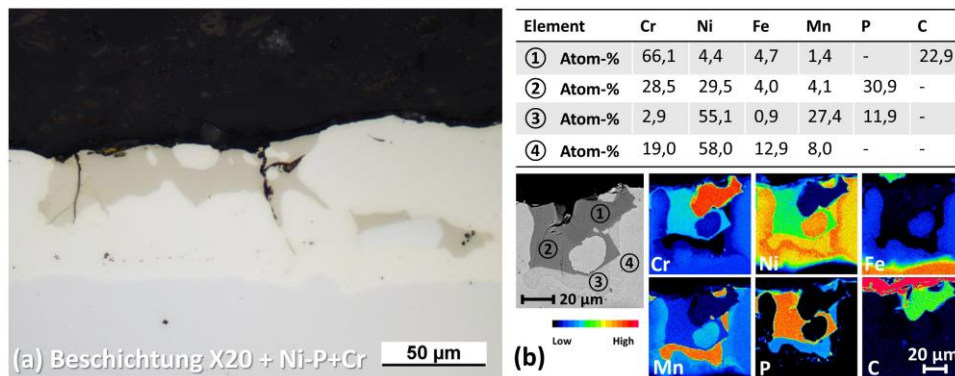


Abbildung 4.11: Ni-P+Cr-Beschichtung basierend auf niedrigphosphorhaltiger Ni-P-Abscheidung nach Herstellung auf X20CrMoV12-1, (a) Querschliff im Lichtmikroskop, (b) BSE-Ausschnitt mit zugehörigen ESMA-Elementverteilungsbildern sowie Ergebnisse der Punktmessungen an den markierten Stellen

4.3.2 Durchführung des Schlicker-Prozesses an Luft

Während die Beschichtung von austenitischen Stählen und Nickel-Basiswerkstoffen mit Al- oder AlSi-Schlicker auch bei Durchführung der Wärmebehandlung an Luft quasi defektfrei möglich ist, gelingt dies bei ferritisch-martensitischen Werkstoffen bislang nur eingeschränkt. Ein Grund hierfür liegt in der Bildung dünner eisenreicher Oxide in einer frühen Phase der Wärmebehandlung, noch bevor es zur Benetzung der Substratoberfläche mit flüssiger Aluminiumschmelze und somit zur Flüssigphasen- und Festkörperdiffusion kommen kann. Auch ist die Reaktion zwischen Eisen und Aluminium in der Flüssigphase gegenüber der stark exothermen Reaktion zwischen Nickel und Aluminium, der sogenannten „combustion synthesis“ [73], deutlich gehemmter. Abbildung 4.12a zeigt beispielhaft den Querschliff einer beschlickerten und bei 800°C induktiv wärmebehandelten X20CrMoV12-1-Probe, an der die Eindiffusion lokal fehlschlug.

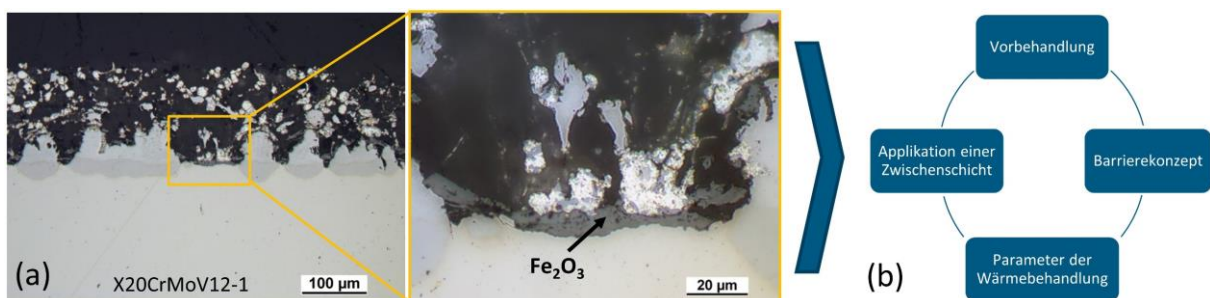


Abbildung 4.12: (a) Querschliff einer defektbehafteten AlSi-Schlickerbeschichtung auf X20CrMoV12-1 nach induktiver Wärmebehandlung an Luft bei 800°C für 10 min, (b) Übersicht der verfolgten Konzepte zur defektfreien Erzeugung von Diffusionsschichten auf X20CrMoV12-1 an Luft

In einem vorherigen Projekt konnte gezeigt werden, dass die homogene Beschichtung ferritisch-martensitischer Werkstoffe unter Umgebungsatmosphäre vor allem durch die Modifikation der Beschichtungs- und Pulverzusammensetzungsparameter möglich ist. Weiterhin wurden verschiedene Applikationskonzepte untersucht (eutektisches Konzept, Sauerstofffängerkonzept, Barrierekonzept), um homogene Diffusionsschichten unter hohen Sauerstoff-, aber auch Schwefel- und Chlorpartialdrücken zu erzeugen [84;85].

Im vorliegenden Projekt wurde insbesondere das Barrierekonzept aufgegriffen. Auswirkungen auf das Beschichtungsergebnis zeigten außerdem unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden des Grundwerkstoffs X20CrMoV12-1 (glasperlenstrahlen, polieren, ätzen), die Variation der Wärmebehandlungsparameter (Zeit, Temperatur, Heizmethodik) sowie die Applikation dünner Zwischenschichten auf Nickel-Basis (siehe Übersicht aus Abbildung 4.12b). Hervorzuheben ist insbesondere das homogene Beschichtungsergebnis, das durch elektrochemische Abscheidung einer etwa 3 μm dünnen Nickelschicht vor der Schlickerapplikation und -wärmebehandlung erzielt werden konnte. Wie in Abbildung 4.13a und b ersichtlich, bildet sich eine quasi defektfreie Diffusionsschicht aus, die vorwiegend aus $(\text{Ni,Fe})\text{Al}_3$ besteht. Im Gegensatz zu Eisenaluminiden weisen Nickelaluminide Wärmeausdehnungskoeffizienten in der Größenordnung des ferritisch-martensitischen Substrats auf. Durch die Ausbildung eines nickelhaltigen Aluminids und somit verminderter thermischer Spannungen zwischen Grundwerkstoff und intermetallischen Phasen können daher Rissbildung innerhalb der Beschichtung und Eindringen korrosiver Spezies sowie Abplatzungen reduziert werden [79].

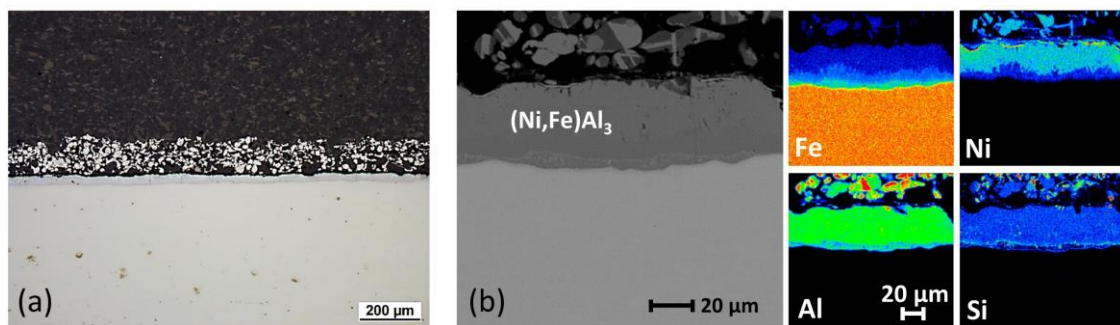


Abbildung 4.13: (a) Querschliff einer AlSi-Schlickerbeschichtung mit vorheriger Applikation einer 3 μm Ni-Zwischenschicht auf X20CrMoV12-1 nach induktiver Wärmebehandlung an Luft bei 800°C für 10 min, (b) BSE-Aufnahme der Beschichtungsmikrostruktur mit ESMA-Elementverteilungsbildern

In einem weiteren Optimierungsschritt dieses „Zwischenschicht“-Konzepts wurde die Substitution der galvanischen Nickelschicht durch stromlos applizierte Nickel-Phosphor-Beschichtungen erprobt. Es zeigte sich, dass bei Abscheidungsstärken im Bereich von 30 μm selbst bei niedrigphosphorhaltiger Abscheidung keine homogene und anhaftende Diffusionsbeschichtung erzeugt werden kann. Grund hierfür ist die Ausbildung einer Nickelphosphid-Schicht während der Wärmebehandlung, die als Diffusionsbarriere wirkt und die Interdiffusion zwischen Nickel bzw. Aluminium und dem Substrat verhindert (siehe Abbildung 4.14a). Im Gegensatz dazu gelingt jedoch bei Abscheidung dünner Nickel-Phosphor-Schichten (etwa 3 μm Dicke) sowohl mit niedrig- als auch mit hochphosphorhaltigem Badansatz eine homogene und nahezu defektfreie Beschichtung (siehe Abbildung 4.14b und c).

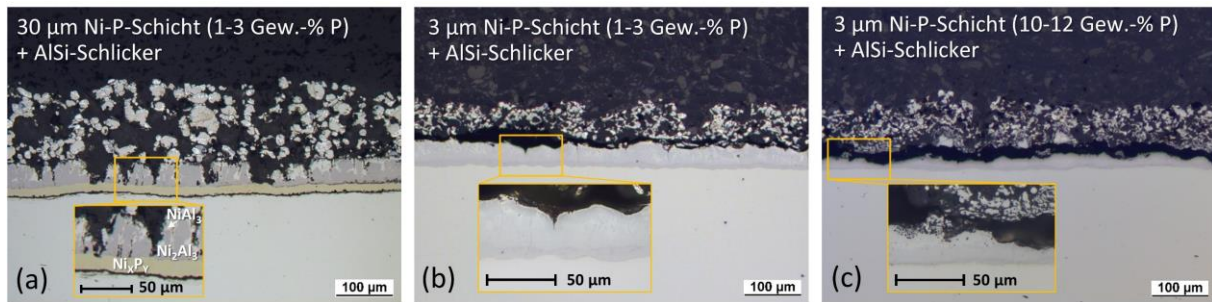


Abbildung 4.14: Querschliffe von AlSi-Schlickerbeschichtungen mit vorheriger Applikation von Ni-P-Zwischenschichten mit unterschiedlichen Phosphorgehalten und Dicken auf X20CrMoV12-1 nach induktiver Wärmebehandlung an Luft bei 800°C für 10 min

Mit den Ergebnissen dieser Studie ist eine Weiterentwicklung der in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Al-Beschichtung auf X20CrMoV12-1 hinsichtlich Durchführung der zweistufigen Wärmebehandlung an Luft perspektivisch denkbar.

4.4 Feuerungskampagnen und Ascheerzeugung

Nach Auswahl der Brennstoffe (1 Steinkohle- und 2 veredelte Biomassesorten) und Festlegung wesentlicher Prozessrandbedingungen konnten während der Tests Asche erzeugt, die Atmosphärenzusammensetzung gemessen, eine Auslagerung beschichteter Testrohre durchgeführt und die Aschezusammensetzung und das Depositionswachstum gemessen werden.

Dieser Bericht fasst alle Messungen und die daraus gewonnenen Daten und Ergebnisse der KSWA-Tests, die am IFK (Universität Stuttgart) durchgeführt wurden, zusammen (Anlagenbeschreibung siehe Kapitel 3.4). Während der ersten Versuchswoche wurde kolumbianische Steinkohle mit verschiedenen Anteilen von HTC-Biortreber verbrannt, während der zweiten Versuchswoche kolumbianische Steinkohle mit verschiedenen Anteilen torrefizierten Strohs. Um verschiedene Korrosionsrisiken der Werkstoffbeschichtungen von gering bis hoch zu simulieren, wurde der Biomasseanteil während der Verbrennungstests variiert bzw. erhöht.

Die gewonnenen Daten der Atmosphäre sowie ein großer Teil der Aschen wurden für die Langzeitkorrosionsversuche und für die Lebensdauertests an das DFI weitergegeben.

Zur Bewertung der Korrosion und Deposition der jeweiligen Brennstoffgemische wurden im Wesentlichen die gewonnenen Gaskonzentrationsdaten von CO, O₂, SO₂, HCl und H₂O sowie die gewonnenen (Alkali-/KCl-reichen) Flugstäube und Filteraschen für eine Bewertung herangezogen. Elektronenmikroskopische Depositionsuntersuchungen im Hinblick auf Korrosion folgten im Anschluss an die Auslagerungen.

Die Vorgehensweisen und Einstellungen der beiden Kampagnen gleichen sich. Die Versuche wurden im 24 h-Betrieb (3 Schichten) durchgeführt. Alle Verbrennungseinstellungen wurden erfolgreich durchgeführt. Für alle individuellen Feuerungsszenarien wurde eine einwandfreie Flamme und ein stabiler Betriebszustand realisiert. Jedes Brennszenario dauerte 24 Stunden, um die Auswirkungen der sich ändernden Brennbedingungen zu gewährleisten und ausreichende Menge an Proben und Messdaten zu sammeln.

HTC-Biortreber weist aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Kohle verhältnismäßig niedrige Gehalte an korrosionssteigernden Bestandteilen auf (siehe Tabelle 4.1). Erste Vorversuche am DFI zeigten, dass die Aschen, die bei den Feuerungsversuchen mit HTC-Kohle gesammelt wurden, keine bzw. kaum

Korrosionserscheinungen zeigten. Um aber Korrosion provozieren und ein Lebensdauermodell für verschiedene Beschichtungen berechnen und darstellen zu können, musste ein Brennstoff mit höherem Cl-, K- und Ca-Gehalt als zweite Biomasse ausgewählt werden. Das torrefizierte Stroh stellte sich mit hohen Anteilen korrosionsfördernder Bestandteile als sehr geeignet heraus.

Im Folgenden werden daher die Ergebnisse der Versuche mit 100% Steinkohle als Referenz, 90% Steinkohle und 10% torr. Stroh sowie 100% torr. Stroh (bei je 280 kW) dargestellt.

4.4.1 Charakterisierung der eingesetzten Brennstoffe

Zusätzlich zur Brennstoffaufbereitung wurden Laboranalysen der einzelnen Brennstoffe durchgeführt. Die nachfolgenden Tabellen zeigen exemplarisch einige charakteristische Kenngrößen.

Die Charakterisierung der Brennstoffe erfolgte nach den Standardbrennstoffanalysen Proxymate und Ultimate (Heizwert, Aschegehalt, Flüchtige, Gehalt an N, S, Cl, Hauptascheelemente, Spurenelemente, Ascheschmelzverhalten). Tabelle 4.1 zeigt eine Auswahl der Analysedaten aller im Projekt verwendeten Brennstoffe.

Tabelle 4.1: Auswahl Analysedaten aller im Projekt verwendeten Brennstoffe
(Alle hier angezeigten Ergebnisse auf wasserfreier Basis)

| | | Kohle | HTC-Biortreber | Torrefiziertes Stroh |
|-----------|-------|--------------|-----------------------|-----------------------------|
| Flüchtige | % | 38,7 | 60,0 | 71,9 |
| Asche | % | 5,83 | 4,84 | 5,23 |
| C | % | 73,9 | 64 | 50,5 |
| S | % | 1,24 | 0,336 | 0,133 |
| Cl | % | 0,014 | 0,011 | 0,103 |
| Ca | mg/kg | 126 | 29,9 | 5880 |
| K | mg/kg | 685 | 27,3 | 9720 |
| Na | mg/kg | 615 | 144 | 28,4 |
| Si | mg/kg | 23600 | 17900 | 9770 |
| Hu | J/g | 26930 | 27380 | 18900 |

Typisch für biogene Festbrennstoffe ist der hohe Anteil an flüchtigen Stoffen, was bedeutet, dass sie leichter entzündlich sind und das Ausbrandverhalten der Partikel durch die Freisetzung der flüchtigen Verbindungen in die Gasphase schneller ist. Daher kann die Partikelgröße von Brennstoffen mit hohem Anteil flüchtiger Stoffe in Staubfeuerungsanlagen höher sein als bei Kohle. HTC-Biortreber weist einen sehr hohen Heizwert – welcher auf die HTC-Vorbehandlung zurück zu führen ist – und einen sehr geringen Alkali- und Chlor-Anteil auf. Das torrefizierte Stroh wird hingegen von Chlor und den Alkalimetallen Ca und K dominiert. Der Heizwert ist aber deutlich niedriger als bei der Kohle und dem HTC-Material, was sich damit auf die eingesetzten Massenströme bei der Verfeuerung mit gleicher Leistung auswirkt.

Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3 zeigen die Temperaturen der Ascheschmelzverhalten-Analysen. Der Vergleich zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Steinkohle beginnt bei einer Temperatur von 980°C zu sintern. Der Erweichungsbereich liegt bei 1270°C und höher. Das torrefizierte Stroh hat einen Sinterbeginn bei nur 770°C. Die Erweichungstemperatur startet bei 830°C. Dieser Unterschied ist auf den hohen K-Anteil in der Asche zurückzuführen.

Tabelle 4.2: Ascheschmelzverhalten (Temperaturen) der kolumbianischen Steinkohle

| Ascheschmelzverhalten | a (815°C) |
|---------------------------|-----------|
| Sinterbeginn, °C | 980 |
| Erweichungstemperatur, °C | 1270 |
| Sphärischtemperatur, °C | 1380 |
| Halbkugeltemperatur, °C | 1400 |
| Fließtemperatur, °C | 1420 |

| | |
|------------------------|-------------|
| Erweichungsbereich, °C | 1270 – 1400 |
|------------------------|-------------|

| | |
|------------------|-------------|
| Fließbereich, °C | 1400 – 1420 |
|------------------|-------------|

Tabelle 4.3: Ascheschmelzverhalten (Temperaturen) des torrefizierten Stroh

| Ascheschmelzverhalten | a (550°C) |
|---------------------------|-----------|
| Sinterbeginn, °C | 770 |
| Erweichungstemperatur, °C | 830 |
| Sphärischtemperatur, °C | 930 |
| Halbkugeltemperatur, °C | 1040 |
| Fließtemperatur, °C | 1070 |

| | |
|------------------------|------------|
| Erweichungsbereich, °C | 830 – 1040 |
|------------------------|------------|

| | |
|------------------|-------------|
| Fließbereich, °C | 1040 – 1070 |
|------------------|-------------|

4.4.2 Bestimmung der Feuerungsatmosphäre

Während der Verbrennungsversuche wurden die Konzentrationen der folgenden Rauchgasbestandteile kontinuierlich gemessen: O₂, CO₂, CO, und SO₂. Die Messung von HCl und H₂O erfolgten diskontinuierlich. HCl wurde, aufgrund zu hohem und daher für das Messgerät schädlichen CO-Anteil, am Brennkammerende gemessen. Zusätzlich wurde die Rauchgastemperatur mit aufgezeichnet.

Bei den in Tabelle 4.4 aufgeführten Werten handelt es sich jeweils um Mittelwerte. Die real gemessene Rauchgasatmosphäre während der Feuerungsversuche mit torrefiziertem Stroh wurde als Grundlage für die Gaszusammensetzung der Langzeitauslagerungen genommen und angepasst (Tabelle 4.4).

Bei den diversen Einstellungen mit torrefiziertem Stroh sollte jeweils die Leistung der Anlage, die auch bei den HTC-Versuchen eingestellt wurde, konstant gehalten werden. Die Temperaturen im Messbereich fielen mit im Schnitt 850°C etwas zu niedrig aus (bei HTC > 900°C).

Es ist bekannt, dass bei der Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen in der Regel sehr geringe SO₂ Emissionen auftreten. Das liegt zum einen an einem allgemein geringen Schwefelgehalt der Brennstoffe, zum anderen an der Bildung von Alkali-Sulfaten in der Asche. Auch bei den Verbrennungstests in diesem Projekt wurde bei der reinen Stroh-Verbrennung eine geringe SO₂ Emission gemessen.

Da HCl wegen Verschmutzungsgefahr des FTIR-Analysators während der Versuche an der Pilotanlage nur am Brennkammerende und nicht im Überhitzerbereich gemessen werden konnte und somit deutlich niedrigere HCl-Konzentrationen als maximal berechnet gemessen wurden, schlug das IFK eine Zusammensetzung der Atmosphäre für die am DFI geplanten Langzeitversuche vor. Es wurde dabei auf Erfahrungswerte aus anderen am IFK durchgeführten Verbrennungsversuchen mit torrefiziertem Stroh zurückgegriffen. Diese Werte sind in Tabelle 4.4 dargestellt (vergleiche auch Tabelle 3.4).

Tabelle 4.4: Rauchgaszusammensetzung der Feuerungsversuche mit torr. Stroh und für Langzeitauslagerungen am DFI

| | 100% Kohle | | 90% Kohle / 10% torr. Stroh | | 100% torr. Stroh | |
|-----------------------------|------------|------|--------------------------------|------|------------------|------|
| | IFK | DFI | IFK | DFI | IFK | DFI |
| O ₂ [%] | 2,6 | 4 | 4,2 | 4 | 4,2 | 4 |
| CO ₂ [%] | 16,2 | 15 | 14,7 | 15 | 15,6 | 15 |
| CO [mg/m ³] | 50 | - | 307 | - | 1737,7 | - |
| SO ₂ [ppm] | 520 | 500 | 465 | 500 | 14,3 | 0 |
| HCl [ppm] | - | 0 | 9 | 200 | 15-21 | 200 |
| H ₂ O [%] | - | 10 | 10,0-10,3 | 10 | 10,7-11,8 | 10 |
| N ₂ [%]* | | Rest | | Rest | | Rest |
| T _{Rauchgas} [°C]* | 860 | | 850 | | 830 | |

* Bei allen Fällen wurde die Leistung der Anlage konstant gehalten, dadurch kann sich die Temperatur an der Messstelle ändern.

4.4.3 Charakterisierung der Versuchsaschen

Die Charakterisierung der Aschen und Depositionen erfolgte durch Standard-Analysenmethoden wie ICP und XRD. Die Proben wurden während der Versuche an der 500 kW-Pilotanlage gesammelt. Die folgenden Abbildungen enthalten eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboranalyse der entnommenen Aschenproben. Flugasche wurde an derselben Messstelle gesammelt, an der auch die Rauchgasatmosphäre gemessen wurde. Des Weiteren die Asche an den drei Abschnitten des Elektrofilters. Letztere erhielt das DFI für die Langzeitauslagerungen, da sie in größeren Mengen gesammelt werden können.

Hauptelementverteilung

Ein Vergleich der Ergebnisse der Hauptelementanalyse der Flugascheproben, die an der gleichen Stelle wie die Rauchgaskonzentrationsmessung gesammelt wurden, wird in Abbildung 4.15 gezeigt. Die Proben stammen aus den Verbrennungseinstellungen 100% Kohle, 90% Kohle/ 10% torrefiziertes Stroh und 100% torrefiziertes Stroh. Die Flugasche von Kohle wird deutlich von Si, Al und Fe dominiert, der Alkaliengehalt und die damit verbundene Verschmutzungs- und Korrosionsgefahr ist niedrig. Der ebenfalls erhöhte Si-Gehalt in der Stroh-Probe lässt darauf schließen, dass der Aschegehalt wahrscheinlich vor allem auf Verunreinigungen wie Boden oder Sand zurückzuführen ist. Der Gehalt an (Erd-)Alkalimetallen wie Ca, Mg und vor allem K, aber auch P ist deutlich erhöht. Die Verschmutzungs- und Korrosionsgefahr sind hier deutlich erhöht.

Bei der Flugasche der 10% Stroh-Mitverbrennung ist ein sehr hoher Ca-Gehalt erkennbar, was möglicherweise mit einem groben Ca-haltigen Partikel bei der Analyse zu begründen ist. Der K-Anteil nimmt etwas zu.

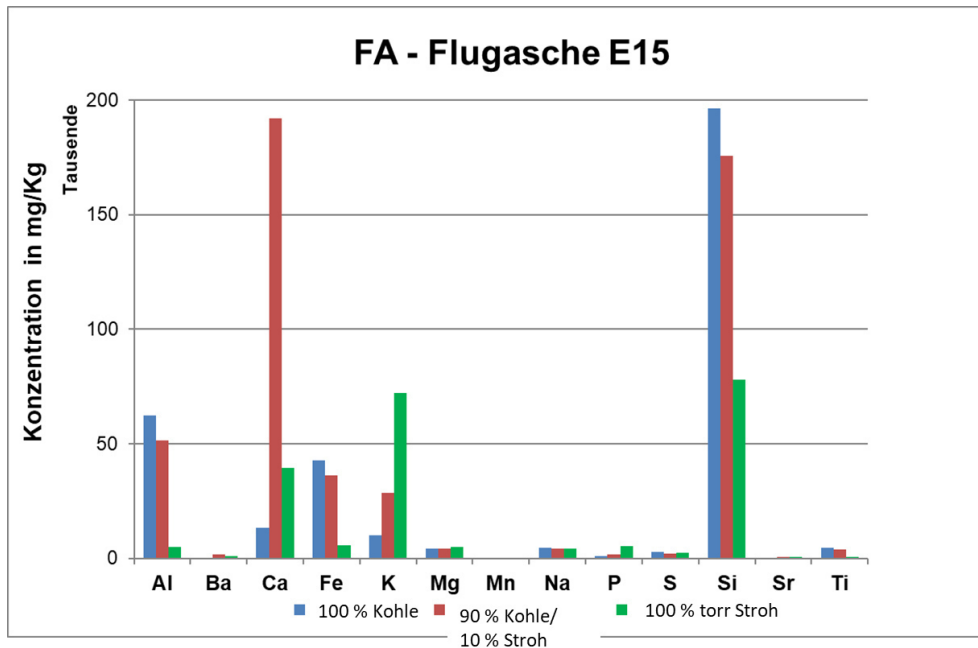


Abbildung 4.15: Hauptelementzusammensetzung Flugasche bei Kohle- / Strohverbrennung

Ein Vergleich der Ergebnisse der Hauptelementanalyse der Elektrofilterascheproben aus Feld 2 (ESP2) wird in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Proben stammen aus den Verbrennungseinstellungen 100% Kohle, 90% Kohle/ 10% torrefiziertes Stroh und 100% torrefiziertes Stroh. Die ESP2-Asche von Kohle wird deutlich von Si, Al und Fe dominiert, der Alkaliengehalt ist niedrig. Der S-Anteil ist etwas höher als in der Flugasche, was auf eine Einbindung des S während der Verweilzeit bis zum Filter zu begründen ist. Der ebenfalls hohe Si-Gehalt in der Stroh-Probe lässt auf ein Einfangen der feineren Aschepartikel im ersten Elektrofilterfeld schließen. Der Gehalt an (Erd-)Alkalimetallen wie Ca, Na und vor allem K, aber auch P ist deutlich erhöht.

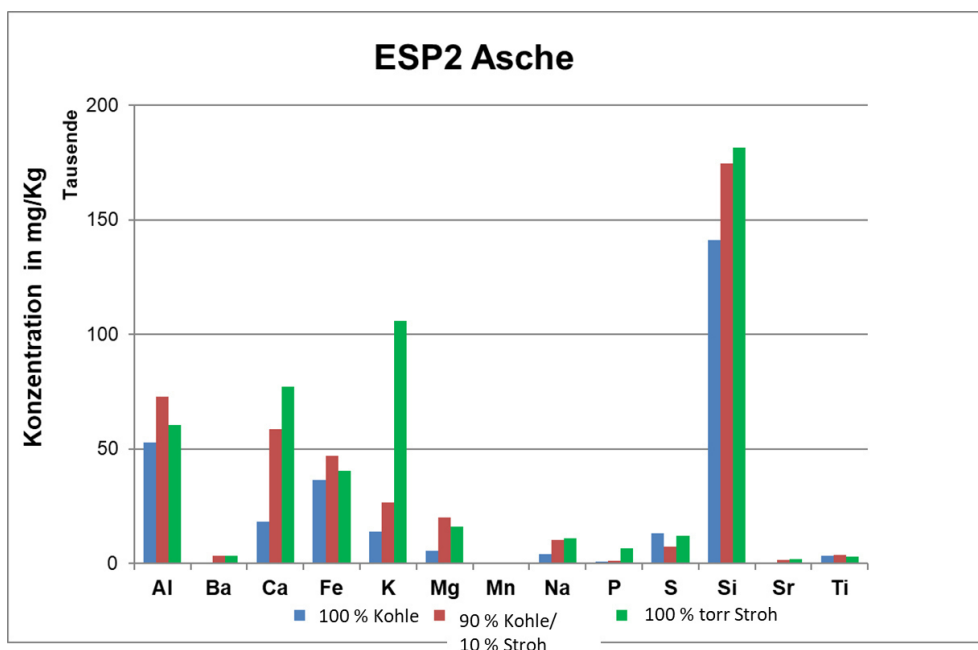


Abbildung 4.16: Hauptelementzusammensetzung Elektrofilterasche Feld 2 (ESP2) bei Kohle / Strohverbrennung

Ein Vergleich des Cl-Gehalts der Aschen wird in Tabelle 4.5 gezeigt. Die Kohleaschen beinhalten sehr wenig Cl. Der höhere Gehalt an Cl in der ESP2-Asche bei der Kohleverbrennung hängt mit dem längeren Rauchgasweg und der hier stattfindenden Einbindung des Cl aus HCl in die Asche zusammen. Mit Zu- feuerung des Stroh steigt der Chloranteil sehr stark an. Die folgenden XRD-Ergebnisse (Tabelle 4.6) zeigen, dass sich das Cl hauptsächlich mit K zu KCl verbindet und bis auf eine Ascheprobe überall zu finden ist. Der hohe Gehalt an KCl birgt ein sehr hohes Korrosionsrisiko für die Überhitzermaterialien.

Tabelle 4.5: Cl-Gehalt der gesammelten Aschen

| | Cl in Flugasche [%] | Cl in Elektrofilterasche [%] |
|-------------------------------------|---------------------|------------------------------|
| 100% Kohle | 0,0034 | 0,01 |
| 90% Kohle/ 10% torrefiziertes Stroh | 0,0700 | 0,07 |
| 100% torrefiziertes Stroh | 0,7400 | 0,70 |

XRD Aschen

Mittels XRD (Röntgenbeugung, englisch X-ray diffraction) kann die Struktur von Kristallen untersucht werden. Mittels XRD-Analysen der erzeugten Aschen konnten so die Verbindungsstrukturen der Aschebestandteile ermittelt werden. Tabelle 4.6 zeigt alle gefundenen Verbindungen in den Elektrofilter- (ESP) und Flugaschen der Feuerungsversuche mit 10% und 100% Stroh.

Tabelle 4.6: XRD-Analyse der während der Feuerungsversuche erzeugten Aschen bei 10% und 100% Stroh-(Mit)Verbrennung; tS = torrefiziertes Stroh

| ESP2, 100% tS | | | ESP2, 10% tS | | |
|------------------|-------------------------------|--|--------------------|-------------------|--|
| Struktur | Name | | Struktur | Name | |
| SiO2 | Quartz | | SiO2 | Quartz | |
| KCl | Sylvite | | CaCO3 | Calcite | |
| CaCO3 | Calcite | | Al5.65Si0.35O8.175 | Mullite | |
| CaSO4 | Anhydrite | | CaSO4 | Anhydrite | |
| Fe2O3 | Hematite, syn | | Fe2O3 | Hematite, syn | |
| Mn0.97Mg0.03SiO3 | Pyroxomangite | | K0.2Na0.8Cl | Halite, potassian | |
| CaTiO3/CaO.TiO2 | Perovskite | | CaO | Lime | |
| MnO2 | Pyrolusite, Manganese dioxide | | | | |
| K0.4Na0.6Cl | Halite, potassian | | | | |
| K0.2Na0.8Cl | Halite, potassian | | | | |
| CaO | Lime | | | | |
| FeS2 | Pyrite | | | | |
| CaMg(CO3)2 | Dolomite | | | | |
| | | | | | |
| FA E15, 100% tS | | | FA E15, 10% tS | | |
| Struktur | Name | | Struktur | Name | |
| SiO2 | Quartz | | SiO2 | Quartz | |
| FeS2 | Pyrite | | CaCO3 | Calcite | |
| KCl | Sylvite | | Al4.4Si1.2O9.6 | Mullite | |
| CaCO3 | Calcite | | CaSO4 | Anhydrite | |
| SiO2 | Cristobalite | | CaO | Lime | |
| (Ca, Mg)CO3 | Calcite, magnesian | | Fe2O3 | Hematite, syn | |
| K0.4Na0.6Cl | Halite, potassian | | | | |
| K0.2Na0.8Cl | Halite, potassian | | | | |

Die rot markierten Felder in Tabelle 4.6 zeigen Verbindungen mit Fe, blaue Felder zeigen K-Spezies, gelbe Felder Verbindungen mit Ca, rosa Felder Verbindungen mit Mn und nicht markierte Felder Verbindungen mit Al und Si. In allen Aschen, außer Flugasche 10% Stroh, ist K in Verbindung mit Cl zu finden. Verschiedene Ca-Verbindungen sind in allen Asche-Proben vorhanden, als Calcite, Calciumoxid und Anhydrit. Fe wurde in Verbindung mit S als Pyrit (FeS_2) und als Hematit (Fe_2O_3) analysiert. Des Weiteren konnte S neben Pyrit auch in Form von Sulfaten (CaSO_4) gefunden werden.

Depositionsrates

Um das Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten eines Brennstoffes in der Hochtemperaturzone eines Kessels zu untersuchen, hat das IFK eine Sonde entwickelt, mit der Depositionsproben auf einer keramischen Oberfläche bei Rauchgastemperatur gesammelt werden können. Das entspricht der äußeren Schicht von Depositionen auf Wärmeübertrageroberflächen in Kesseln. Gleichzeitig wird die Depositionsrates als Funktion der Zeit gemessen. Im Allgemeinen steigt die Depositionsrates mit dem Aschegehalt. Die in Abbildung 4.17 dargestellten Ergebnisse zeigen eine deutlich erhöhte Ablagerungsrate der Asche auf der Sonde bei 100% Strohverbrennung, was mit dem deutlich erhöhten Alkaliengehalt in Verbindung gesetzt werden kann, da diese bei niedrigeren Temperaturen erweichen. Laboranalysen des Ascheschmelzverhaltens der Brennstoffe (Tabelle 4.2, Tabelle 4.3) zeigen bei Stroh eine Erweichungstemperatur von 830°C . Die bei 100% Strohverbrennung gemessene Rauchgastemperatur lag im Durchschnitt bei 830°C und führte somit zu einer beginnenden „Klebrigkeit“ der Asche. Die Steinkohleasche bleibt bei gleichen Rauchgastemperaturen pulverförmig und haftet entsprechend weniger stark an der Depositionssonde.

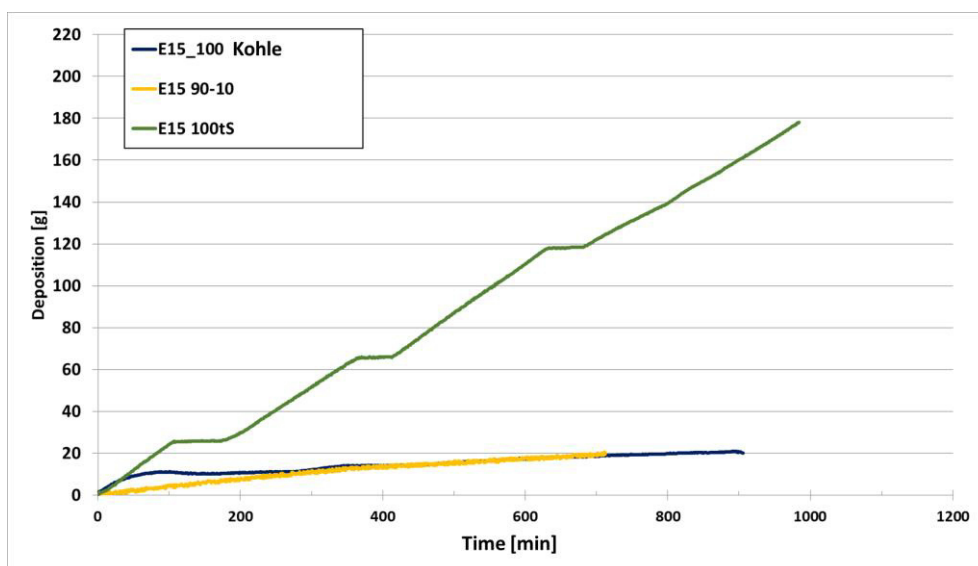


Abbildung 4.17: Depositionsrates der Kohle- und Stroh-Feuerungsversuche im Vergleich

4.4.4 Feldversuche mit Werkstoffen und Beschichtungen

Während der Feuerungsversuche mit Stroh- bzw. Strohbeimischung wurden die beiden korrosionsbeständigsten Beschichtungen aus den Kurzzeitauslagerungen, Cr und Ni+Cr (siehe Kapitel 4.2), gemeinsam mit dem unbeschichteten Substrat X20CrMoV12-1 auf Korrosionssonden ausgelagert. Die Werkstoffproben wurden während der Versuchskampagne in der Anlage belassen und dadurch nacheinander den unterschiedlichen Mitverbrennungs-Einstellungen für insgesamt 60 h Feuerungsdauer ausgesetzt. Abbildung 4.18 stellt dar, wie aus dem unbeschichteten Rohrstück (Abbildung 4.18a) sowie dem zur Hälfte Cr- und zur anderen Hälfte Ni+Cr-beschichtetem Rohrstück (Abbildung 4.18b) Schliefflächen zur nachgelagerten Analyse erzeugt wurden.

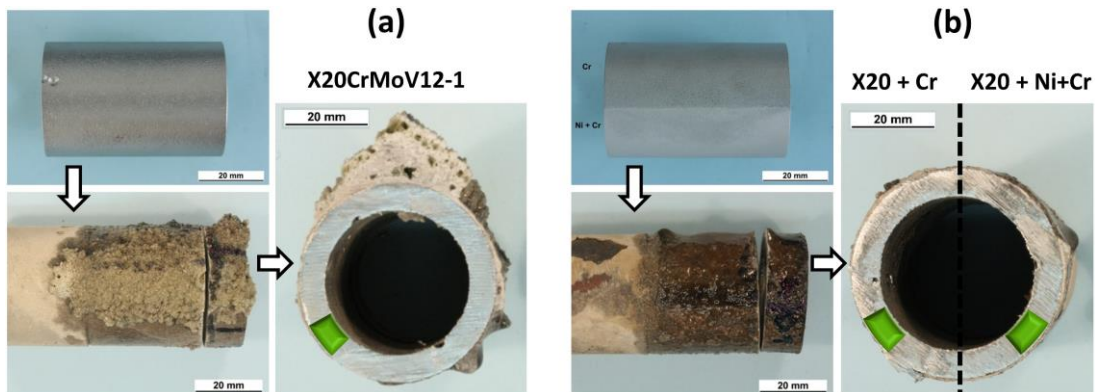


Abbildung 4.18: Darstellung der Rohre vor und nach 60 h Auslagerung unter Mischfeuerung mit grün markierten Stellen (650°C) für die Analyse im Schliiff (a) des unbeschichteten X20CrMoV12-1 Rohrstücks, (b) des zur Hälfte Cr- und zur anderen Ni+Cr-beschichteten X20CrMoV12-1 Rohrstücks

Lichtmikroskopische Aufnahmen aus den in dieser Abbildung grün markierten Bereichen sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Schliiffe wurden an den Positionen erzeugt, die im Feuerraum rohrinnenseitig mittels Luftstroms auf exakt 650°C gekühlt worden waren. Aus dem BSE- und den zugehörigen Elementverteilungsbildern in Abbildung 4.19a wird deutlich, dass der unbeschichtete ferritisch-martensitische Grundwerkstoff während der insgesamt 60 h Mischfeuerung deutlichen Metallverlust erleidet und ein nicht-schützendes Cr/Fe-Mischoxid ausbildet. Schwefel liegt an der Korrosionsfront vor und verhindert die Bildung einer schützenden Deckschicht. Das hohe Korrosionspotential des Biomasse-Brennstoffs wird durch große Mengen an Chlor in den Ablagerungen untermauert (überlagert mit Kalium und daher vermutlich im Alkalisalz gebunden). Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Brennstoff- und Ascheanalysen aus dem vorherigen Kapitel.

Im Gegensatz zum unbeschichteten Grundwerkstoff weisen sowohl die Cr-Beschichtung als auch die Ni+Cr-Beschichtung höhere Korrosionsbeständigkeit unter Bildung nahezu reiner Chromoxid-Deckschichten auf (Abbildung 4.19b und c). Dennoch ist das Chromcarbid in beiden Fällen bereits deutlich angegriffen. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus den korrosionsbeschleunigenden Kurzzeitversuchen sowie Beobachtungen aus der Literatur [42;47] wird es in der chlorhaltigen Verbrennungsumgebung bevorzugt angegriffen. Im Falle der reinen Cr-Beschichtung bleibt ein poröser Carbidschwamm zurück, während das deutlich dünnere Cr_{23}C_6 der Ni+Cr-Beschichtung bereits vollständig aufgelöst ist. Der Randbereich der noch unbeschädigten Diffusionszonen ist in beiden Fällen jedoch nach wie vor mit Cr angereichert, das für die Nachbildung schützenden chromreichen Oxids zur Verfügung steht.

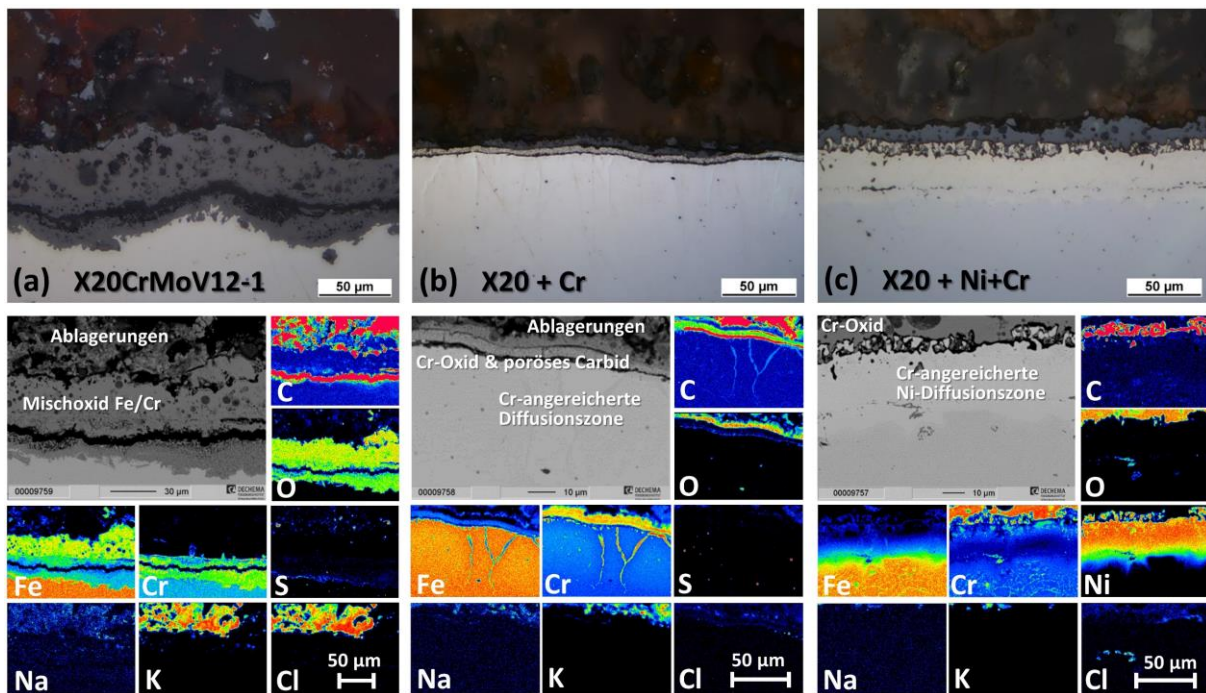


Abbildung 4.19: Lichtmikroskopische Schiffe an den in Abbildung 4.18 grün markierten Positionen mit BSE-Aufnahmen vergleichbarer Stellen und zugehörigen Elementverteilungsbildern nach jeweils 60 h Auslagerung unter Mischfeuerung (650°C) für (a) unbeschichteten X20CrMoV12-1, (b) Cr-Beschichtung, (c) Ni+Cr-Beschichtung

4.5 Langzeitauslagerungen unter realen Aschen

4.5.1 X20CrMoV12-1 und DMV 310 N

Das Verhalten beider Grundwerkstoffe nach 1900 h unter allen 4 simulierten Verbrennungsbedingungen ist anhand repräsentativer Stellen in Abbildung 4.20 dargestellt. Die zugehörigen Angriffstiefen sind zum quantitativen Vergleich in Abbildung 4.21 aufgetragen. Unter reiner Kohleasche zeigt sich zunächst, dass beide Werkstoffe dünne, chromreiche Oxidschichten ausbilden, siehe Abbildung 4.20a und b. Der qualitative Vergleich mit den jeweiligen Schliffen aus Abbildung 4.20c und d legt nahe, dass der Materialabtrag im 10%-Mitverbrennungsfall in einer vergleichbaren Größenordnung liegt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Abtragsmessungen aus Abbildung 4.21 und untermauert bisherige Betriebserfahrungen, unter denen ein Mitverbrennungsanteil von 10% Biomasse als unbedenklich gilt [86].

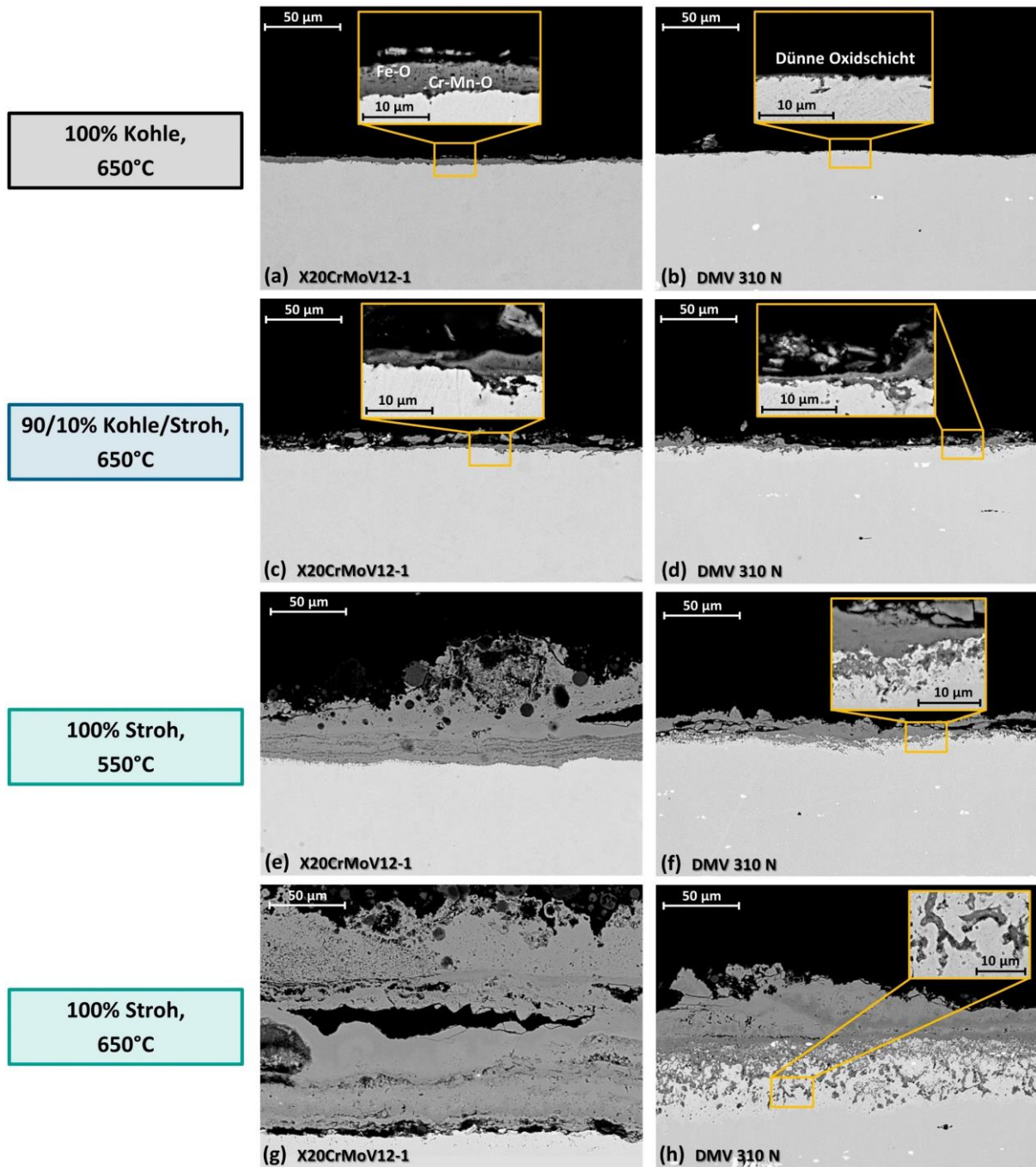


Abbildung 4.20: BSE-Aufnahmen an Schlifflinien der unbeschichteten Werkstoffe X20CrMoV12-1 und DMV 310 N nach 1900 h Auslagerung unter den 4 verschiedenen simulierten Verbrennungs-Szenarien

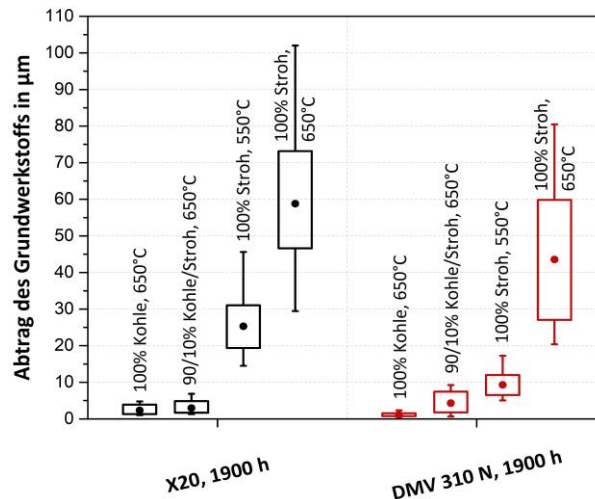


Abbildung 4.21: Angriffstiefe nach 1900 h Auslagerung beider Grundwerkstoffe unter den verschiedenen Auslagerungsbedingungen

Unter reiner Strohverbrennung zeigen beide Werkstoffe deutliche Degradationserscheinungen. X20CrMoV12-1 bildet bei 550°C Auslagerungstemperatur (Abbildung 4.20e) eine dicke, teilweise abgeplatze sowie eisenreiche Oxidschicht aus und zeigt im Übergang zum Substrat erste Anzeichen von Sulfidierung. Das Oxid, welches auf DMV 310 N aufwächst, ist demgegenüber zwar deutlich dünner und chromreicher, jedoch weist der Werkstoff im oberflächennahen Bereich (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 4.20f) bereits starke Chrom-Verarmung und innere Oxidation gepaart mit Chromsulfid-Bildung auf. Die genannten Merkmale unterscheiden sich zwar grundsätzlich nicht vom beobachteten Korrosionsverhalten beider Werkstoffe bei 650°C, in diesem Verbrennungsszenario ist die Werkstoffdegradation allerdings deutlich ausgeprägter (Abbildung 4.20g und h). Während auf X20CrMoV12-1 eine poröse, schichtartige Struktur aus Mischoxiden aufwächst, tritt bei DMV 310 N vor allem tiefer Angriff durch innere Oxidation gepaart mit Cr-Verarmung sowie massiver Sulfidbildung im Übergangsbereich zum unbeschädigten Substrat auf.

Sowohl qualitative als auch quantitative Auswertung verdeutlichen, dass unter reiner Strohfeuerung auch auf reduziertem Temperaturniveau zusätzlicher Korrosionsschutz erforderlich ist. Dies gilt bei 550°C insbesondere für den ferritisch-martensitischen Werkstoff, bei 650°C Auslagerungstemperatur zeigt auch der austenitische Stahl keine ausreichende Korrosionsresistenz mehr.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wird auf die gesonderte Darstellung des Korrosionsverhaltens der Beschichtungen im 10%-Mitverbrennungsszenario verzichtet. Als alleinige Referenz eines verhältnismäßig unkritischen Szenarios wird im folgenden Unterkapitel 4.5.2 stattdessen die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen bei reiner Kohleverbrennung untersucht. Die darauffolgenden beiden Unterkapitel 4.5.3 und 4.5.4 widmen sich dem Korrosionsverhalten der Beschichtungen unter reiner Strohfeuerung.

4.5.2 Beschichtungen unter 100% Kohle, 650°C

Abbildung 4.22 stellt das Korrosionsverhalten der Beschichtungen Cr, Ni+Cr sowie Al appliziert auf X20CrMoV12-1 gegenüber. Während auf dem unbeschichteten Grundwerkstoff, vergleiche Abbildung 4.20a, ein zwar dicht gepacktes, aber dennoch bereits doppelschichtiges und eisenhaltiges Oxid aufwächst, bildet sich sowohl im Falle der reinen Cr- als auch der Ni+Cr-Beschichtung ein dünnes Chromoxid auf der Carbideckschicht aus.

Auch die Al-Schlackerbeschichtung weist mit Ausnahme der bereits bei Herstellung entstandenen Risse und Poren keine Anzeichen nennenswerter Degradation auf.

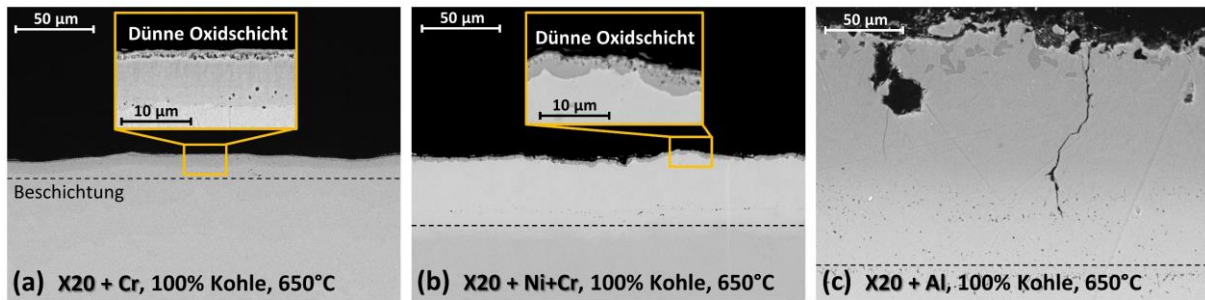


Abbildung 4.22: BSE-Aufnahmen an Schlifflinien der Beschichtungen auf X20CrMoV12-1 nach 1900 h Auslagerung unter Kohlefeuerungsbedingungen (a) Cr-Beschichtung, (b) Ni+Cr-Beschichtung und (c) Al-Schlickerbeschichtung

4.5.3 Beschichtungen unter 100% Stroh, 550°C

Auslagerung unter Bedingungen simulierter Strohfeuerungs bei 550°C führt zu deutlicher Beschichtungsaufzehrung, siehe Abbildung 4.23a bis c. Sowohl die ursprünglich dickere Carbidstruktur der Cr-Beschichtung als auch die der Ni+Cr-Beschichtung sind nach 1900 h vollständig aufgelöst. Die daraus gebildeten Oxide sind in beiden Fällen vorwiegend chromreich, Abplatzungen sind vermutlich auf die metallographische Präparation zurückzuführen. Die Cr-Beschichtung ist nach 1900 h bereits vollständig aufgebraucht, sodass die Korrosionsfront direkt an das ferritisch-martensitische Substrat angrenzt. Im Falle der Ni+Cr-Beschichtung hingegen ist lediglich der äußere Bereich der austenitischen Diffusionszone oxidiert und anfänglich sulfidiert, während der untere Teil im Übergang zum Substrat als verbleibendes Cr-Reservoir zur Verfügung steht.

Die Aluminium-Schlickerbeschichtung ist ebenfalls nur partiell korrodiert. Das gebildete Oxid wächst allerdings nicht als schützende Deckschicht auf dem Aluminid auf, sondern bleibt in Form oxidischer Partikel mit teilweise eingeschlossenen Aschepartikeln auf der Probenoberfläche zurück. Zudem ist beginnender Korngrenzenangriff in der Mikrostruktur der Diffusionschicht zu verzeichnen, der bereits in größerer Tiefe in die Werkstoffoberfläche vorgedrungen ist verglichen mit der Korrosionsfront bei den Cr-basierten Beschichtungen sowie auch dem unbeschichteten Substrat.

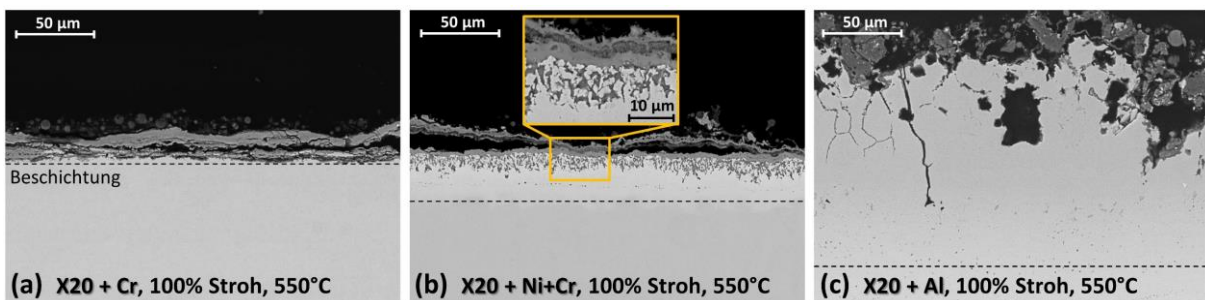


Abbildung 4.23: BSE-Aufnahmen an Schlifflinien der Beschichtungen auf X20CrMoV12-1 nach 1900 h Auslagerung bei 550°C unter Strohfeuerungsbedingungen (a) Cr-Beschichtung, (b) Ni+Cr-Beschichtung und (c) Al-Schlickerbeschichtung

4.5.4 Beschichtungen unter 100% Stroh, 650°C

Das Korrosionsverhalten der Cr- und Al-basierten Beschichtungen auf X20CrMoV12-1 unter Strohfeuerungsbedingungen bei 650°C ist in Abbildung 4.24a bis c dargestellt. Nach 1900 h Auslagerungsdauer ist die Beschichtung in allen 3 Fällen aufgezehrt, allerdings sind deutliche Unterschiede in der Angriffstiefe, der Morphologie der Korrosionsprodukte und folglich dem zu erwartenden Langzeitverhalten zu verzeichnen. Das schichtartige Oxid, das sich homogen über der Probenoberfläche der Cr-beschichteten Probe ausgebildet hat, ist zwar dünner als im Falle des unbeschichteten Werkstoffs (Abbildung 4.20g), ähnelt diesem aber morphologisch und lässt aufgrund des frühzeitigen Verbrauchs der Diffusionszone auf

vergleichbares Langzeitverhalten schließen. Die Al-Beschichtung hingegen versagt aufgrund flächigen Abplatzens der Diffusionszone unter anschließend katastrophaler Korrosion des ungeschützten Substrats. Als Gründe lassen sich die mikrostrukturellen Schwachstellen im Prozess der Beschichtungsherstellung wie Poren- und Rissbildung anführen, die lokales Vordringen der Korrosionsprodukte ermöglichen und das lokale Versagen der Beschichtung begünstigen.

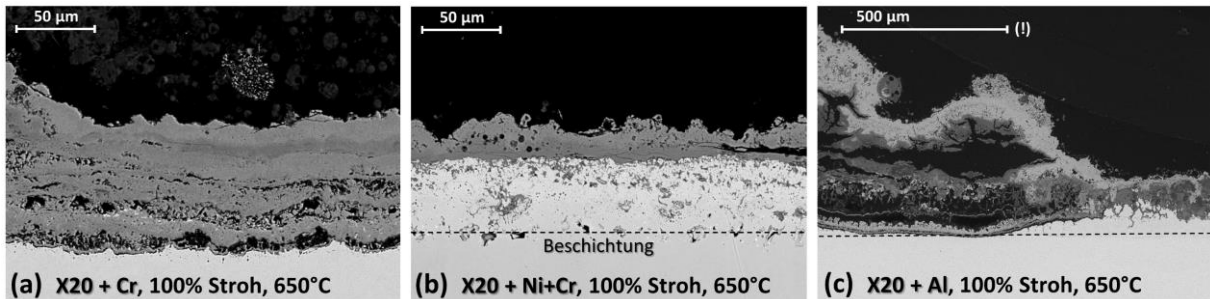


Abbildung 4.24: BSE-Aufnahmen an Schliffran der Beschichtungen auf X20CrMoV12-1 nach 1900 h Auslagerung bei 650°C unter Strohfeuerungsbedingungen (a) Cr-Beschichtung, (b) Ni+Cr-Beschichtung und (c) Al-Schlickerbeschichtung

Demgegenüber steht das Verhalten der Ni+Cr-Beschichtung, deren austenitische Reservoirzone nach 1900 h Auslagerungsdauer unter Sulfid- und Porenbildung im substratnahen Bereich aufgebraucht ist. Gegenüber Cr- und Al-beschichtetem X20CrMoV12-1 sind bei der Ni+Cr-Beschichtung die geringsten Angriffstiefen zu verzeichnen und die verbleibende, Cr- und Fe-verarmte Ni-Matrix stellt zusammen mit der dünnen Cr-reichen Oxidschicht eine womöglich korrosionsverlangsamende Schicht dar. Der Degradationsprozess der Beschichtung, dargestellt in Abbildung 4.25, lässt zudem Rückschlüsse auf die allgemeinen Auswirkungen korrosionsbeeinflussender Spezies in der Prozessumgebung zu, weshalb er im Folgenden näher betrachtet werden soll.

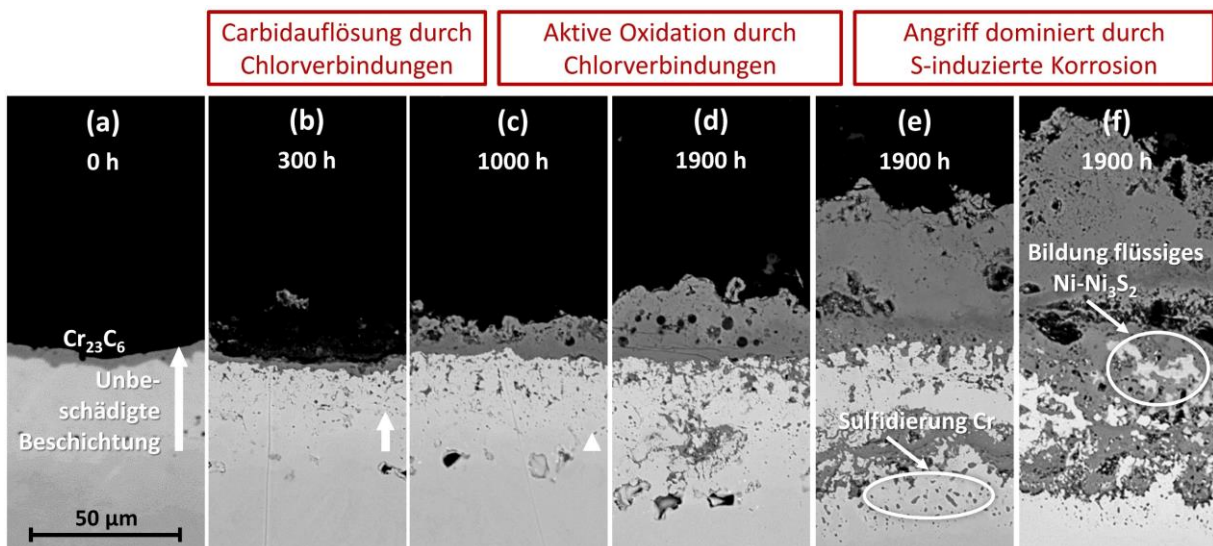
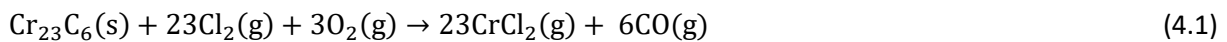


Abbildung 4.25: Darstellung des Degradationsverlaufs von Ni+Cr-beschichtetem X20CrMoV12-1 vom Ausgangszustand bis nach 1900 h Auslagerung bei 650°C unter Strohfeuerungsbedingungen, (a) Ausgangszustand, (b) nach 300 h Auslagerung, (c) nach 1000 h Auslagerung, (d) bis (f) unterschiedliche Stellen auf einer Probe nach 1900 h Auslagerung

Anhand von Abbildung 4.25b wird deutlich, dass die Carbideckschicht bereits nach 300 h durch korrosive Spezies aufgelöst wurde. Diese Beobachtung deckt sich mit der beschleunigten Auflösung des sogar dickeren Carbids der Cr-Beschichtung (hier nicht explizit gezeigt), wodurch der Korrosionsschutz aufgrund der nur dünnen Diffusionszone gegenüber der Ni+Cr-Beschichtung frühzeitig verloren geht.

Die Auflösung des Cr_{23}C_6 ist, wie bereits in den Kapiteln 4.2 und 4.4.4 für Kurzeitauslagerungen bzw. Auslagerungen in der Kohlestaubfeuerungsanlage diskutiert, mutmaßlich auf die Reaktion mit Ablagerungen (KCl) nach Gleichung 2.10 sowie mit Chlorspezies der Gasphase (HCl , Cl_2) beispielsweise nach untenstehender Gleichung 4.1 [42] zurückzuführen. Die Annahme, dass insbesondere KCl Einfluss auf die Korrosionsprozesse in den vorliegenden Experimenten ausübt, ist durch den Nachweis dieser Alkalispezies bei insgesamt hohen Gehalten an Kalium und Chlor in der Asche des torrefizierten Strohs begründet, siehe Kapitel 4.4.3.



Der KCl-induzierte Angriff kann sich anschließend fortsetzen und zur Zersetzung gebildeter Oxiddeckschichten beispielsweise nach Gleichungen 2.4 und 2.5 unter Freisetzung gasförmiger Chlorspezies und Bildung von Kaliumchromat führen. Spuren von K_2CrO_4 wurden bereits während der Kurzeitauslagerungen in der Deckschicht identifiziert und auch im hiesigen Falle finden sich stellenweise Überlagerungen der Elemente K, Cr und O in ESMA-Elementverteilungsbildern von Stellen mit vergleichbarem Korrosionsfortschritt (vergleiche Abbildung 4.26). Für die Auflösung der gebildeten Oxidschichten (durch Oxidation des Chroms in Diffusionszone und Karbid) kommt zudem der elektrochemische Mechanismus nach Gleichungen 2.6 bis 2.8 in Frage. Sadeghimeresht et al. [46] machen diesen als Hauptmechanismus für die Deckschichtzerstörung einer HVAF-gesprühten NiCr-Beschichtung unter KCl-Ablagerungen in chlorhaltiger Atmosphäre verantwortlich.

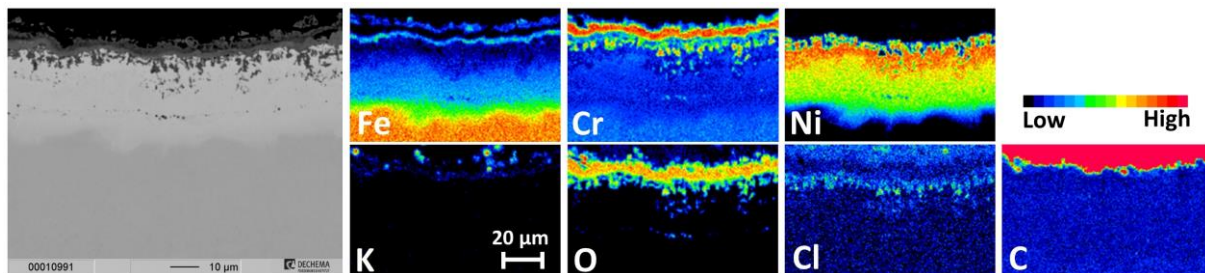


Abbildung 4.26: BSE-Aufnahme und zugehörige Elementverteilungsbilder der Ni+Cr-Beschichtung auf X20CrMoV12-1 nach 1000 h Auslagerung bei 650°C unter Strohfederungsbedingungen

Abbildung 4.25b bis d verdeutlichen, dass bereits zwischen 300 h und 1900 h Auslagerungszeit deutliche Porenbildung im Übergang zwischen Substrat und austenitischer Diffusionszone auftritt. Der beschleunigte Auswärtstransport von Eisen und dessen Oxidation im äußeren Bereich der Korrosionsschicht lässt auf das Auftreten zusätzlicher Korrosionsmechanismen schließen, da bei derselben Temperatur sowohl im Kohle- als auch im Mitverbrennungsfall keine nennenswerte Diffusion beobachtet wird. Zwar finden sich keine Überreste flüchtiger Eisenchloride in den Korrosionsprodukten, allerdings deutet die Überlagerung von Cr und Cl in zugehörigen Elementverteilungsbildern (Abbildung 4.26) auf die Bildung von Chrom-Chloriden hin. Mit Gibb'schen Bildungsenthalpien von $-281,3 \text{ kJ/mol}$ für $\text{CrCl}_2(\text{s})$ sowie $-360,8 \text{ kJ/mol}$ für $\text{CrCl}_3(\text{s})$ ist deren Bildung zwar gegenüber $\text{FeCl}_2(\text{s})$ ($-226,3 \text{ kJ/mol}$) und $\text{FeCl}_3(\text{g})$ ($-236,0 \text{ kJ/mol}$) thermodynamisch bevorzugt, allerdings weisen Eisenchloride bei dieser Temperatur deutlich höhere Dampfdrücke auf [87], diffundieren beschleunigt aus der Werkstoffoberfläche und sind daher, wie im vorliegenden Fall, oftmals nicht mehr unter den Korrosionsprodukten zu finden. Stattdessen werden sie, wie auch die ausgetragenen Chromchloride, in Bereichen höheren Sauerstoffpartialdrucks (Bereich der Deckschicht) oxidiert und reichern sich dort zu vorwiegend porösen Oxidstrukturen an (vergleiche Abbildung 4.25d bis f). Durch diesen selektiven Verbrauch von insbesondere Eisen im äußeren Bereich der austenitischen Zone steigt der Gradient zwischen eisenreichem

Substrat und eisenverarmtem Beschichtungsrandbereich, sodass die Auswärtsdiffusion von Eisen begünstigt wird und Porenbildung im Bereich Übergang Substrat-Diffusionszone einsetzt. Das Herauslösen von sowohl Chrom als auch Eisen aus der austenitischen Matrix führt nach und nach zu ihrer Verarmung an beiden Elementen, sodass letztlich ein Nickel-reiches Skelett verbleibt. Für diese Mechanismen der aktiven Oxidation (siehe auch Kapitel 2.2) ist ein ausreichend hoher Cl-Partialdruck in der Atmosphäre erforderlich. Einerseits können Sulfatierungsreaktionen von KCl unter Bildung von gasförmigen Chlorspezies nach Gleichungen 2.2 und insbesondere 2.3 im vorliegenden Verbrennungsszenario zur lokalen Erhöhung des Chlorpartialdrucks beitragen. Andererseits steigt die Aktivität des Chlors in der Gasphase durch die beschriebenen Zersetzungsreaktionen von Carbid und Deckschichten bereits deutlich gegenüber den atmosphärischen 200 ppm HCl an, sodass bei gleichzeitig niedrigem Sauerstoffpartialdruck die Bildung der Chloride und Korrosion nach den beschriebenen Mechanismen in Betracht gezogen werden muss. Der Rückschluss auf gasphaseninduzierte Chlorkorrosion deckt sich mit den Erkenntnissen aus Sadeghimeresht et al. [46] an den von ihnen untersuchten NiCr-Spritzschichten. Dabei zeigt sich, wie auch in Übereinstimmung mit der Literatur [88;89], dass 200 ppm HCl in sauerstoffreicher Atmosphäre in der Regel nicht zu einer nennenswerten Beschleunigung der Korrosionsraten führen. In Anwesenheit KCl-haltiger Ablagerungen schreiben die Autoren in ihrer Studie die kontinuierliche Verarmung der Beschichtung an Cr unter Bildung einer dicken Cr_2O_3 -Deckschicht sowohl der Diffusion von Cl-Ionen auf elektrochemischem Wege als auch der von Cl_2 -Spezies durch die Beschichtungsmikrostruktur zu. Während CrCl_2 und CrCl_3 -Spezies als Hauptverursacher für beschleunigte Oxidation verantwortlich gemacht werden (Fe ist in der untersuchten Beschichtung nicht vorhanden), zeigt sich Ni gegenüber Chlorangriff beständig. Dies bestätigt sich auch im Degradationsverhalten der Ni+Cr-Beschichtung, deren Ni-Matrix beständig bleibt, während Fe und Cr bevorzugt angegriffen und auswärts transportiert werden.

Mit Verbrauch des KCl sowie der gasförmigen Chloridspezies und damit einhergehend sinkender Chloraktivität treten Korrosionserscheinungen durch Schwefelverbindungen in den Ablagerungen in den Vordergrund. Dies zeigt sich zunächst anhand von Sulfidierung im Bereich der Korrosionsfront am Übergang von Diffusionszone zu Substrat (Abbildung 4.25e). Abbildung 4.25f zeigt einen Bereich lokalen Durchbruchs der Beschichtungsmikrostruktur auf derselben Probe, anhand dessen die Auswirkungen hoher Schwefelaktivität deutlich werden. ESMA-Verteilungsbilder und Punktmessungen (hier nicht explizit gezeigt) belegen das Vorliegen der Ni_3S_2 -Phase (siehe Tabelle 2.1), die sich nur bei ausreichend geringen Sauerstoffpartialdrücken bilden kann. Zudem ist ein Überangebot an reaktivem Schwefel erforderlich, da thermodynamisch bevorzugt zunächst Cr sulfidiert wird. Der vollständige Durchbruch der Ni-Schicht und die Morphologie der Korrosionsprodukte deuten weiterhin auf die Verflüssigung des tiefschmelzenden Ni- Ni_3S_2 -Eutektikums während der Auslagerung und darauffolgende beschleunigte Schichtzersetzung hin. Derartige, lokal auftretende Korrosion durch denselben Mechanismus wurde bereits während der Kurzzeitauslagerungen unter flüssiger Sulfat-Chlorid-Schmelze nach 300 h beobachtet, siehe Kapitel 4.2.

Wie bereits in Unterkapitel 4.5.1 festgestellt, erfordert auch der hochchromhaltige Austenit DMV 310 N unter diesen Testbedingungen die Applikation einer Korrosionsschutzschicht. Abbildung 4.27a bis c stellt daher das Verhalten des Cr- bzw. Al-beschichteten austenitischen Werkstoffs dar. Wie bereits auf dem ferritisch-martensitischen Werkstoff für die Beschichtung Ni+Cr beobachtet, zeigt die Erhöhung des Cr-Reservoirs in der bereits Ni-haltigen Legierung positiven Einfluss auf das Korrosionsverhalten. Die Morphologie der Korrosionsprodukte ähnelt der des unbeschichteten Werkstoffs, vergleiche Abbildung 4.20h, der Werkstoffrandbereich wird unter Bildung einer vergleichsweise dünnen Cr-Oxidschicht jedoch in deutlich geringerer Tiefe angegriffen.

Die breiten Diffusionszonen beider Al-basierten Beschichtungen sind hingegen annähernd vollständig oxidiert, bei der AlSi-Schlickerbeschichtung ist sogar beginnender Korngrenzenangriff im Übergang zum Substrat zu verzeichnen (siehe Abbildung 4.27c). Der Grund für die beschleunigte Oxidation des Aluminids kann darin liegen, dass unter den vorliegenden Auslagerungstemperaturen die Bildung von Aluminiumoxid-Modifikationen mit höheren Diffusions- und Wachstumsraten (z.B. γ - Al_2O_3) wahrscheinlicher ist als die des gut schützenden hexagonalen α - Al_2O_3 [28;39]. Beide Beschichtungen können somit ihr Potential unter den gegebenen Umgebungsbedingungen nicht ausspielen.

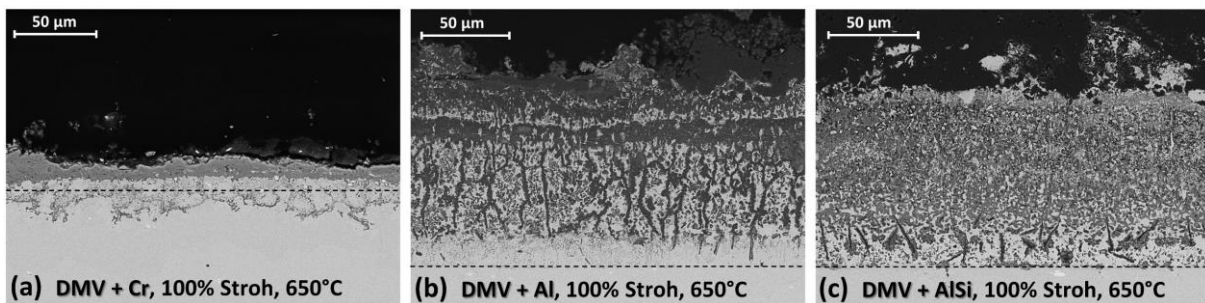


Abbildung 4.27: BSE-Aufnahmen an Schlifflinien der Beschichtungen auf DMV 310 N nach 1900 h Auslagerung bei 650°C unter Strohfederungsbedingungen (a) Cr-Beschichtung, (b) Al-Schlickerbeschichtung und (c) AlSi-Schlickerbeschichtung

4.5.5 Schlussfolgerungen

Auf Basis des diskutierten Werkstoff- und Beschichtungsverhaltens lässt sich allgemein eine Zunahme des korrosiven Angriffs vom Szenario reiner Kohleverbrennung (500 ppm SO_2 , Kohleasche) über den 10%-Mitverbrennungsfall (500 ppm SO_2 , 200 ppm HCl, Mitverbrennungsasche) bis hin zur Verbrennung reiner Biomasse bei 550°C (200 ppm HCl, Strohasche) und insbesondere bei 650°C (200 ppm HCl, Strohasche) ableiten. Weder im Kohle- noch im Mitverbrennungsfall werden Anzeichen verstärkter Korrosion nach der maximalen Auslagerungsdauer von 1900 h deutlich. Trotz des Biomasseaschenanteils sowie der zusätzlichen 200 ppm HCl in der Testatmosphäre ist nur ein marginaler Einfluss auf das Werkstoffverhalten feststellbar. Demgegenüber tritt deutliche Werkstoffdegradation auf beiden Temperaturniveaus in reiner Biomasseverbrennung auf.

Die Rolle der korrosiven Spezies in der Prozessumgebung bei Biomasse-(Mit)Verbrennung wird insbesondere anhand des Degradationsverlaufs der Ni+Cr-Beschichtung deutlich. Aufgrund hoher Chloraktivität im Gas und durch die chloridhaltigen Ablagerungen (insbesondere KCl, siehe Kapitel 4.4.3) dominieren im Anfangsstadium chlorinduzierte Korrosionsmechanismen die Zersetzung der Beschichtung, insbesondere die aktive Oxidation. Das Erscheinungsbild der Beschichtung in diesem Stadium (Porenbildung durch Eisenauswärtstransport, bevorzugte Oxidation des Chroms im Beschichtungsinnen) ähnelt dem des unbeschichteten austenitischen Stahls DMV 310 N und lässt auf die Werkstoffdegradation nach vergleichbaren Mechanismen schließen (vergleiche Abbildung 4.20h mit Abbildung 4.24b). Das Stabilitätsdiagramm aus Abbildung 4.28a erklärt die Bildung von Chloriden mit den Substrat- und Beschichtungselementen bei 650°C, bei 550°C zeigt sich ein ähnliches Bild (hier nicht dargestellt). Es wird deutlich, dass Ni stabiler gegen Chloridbildung ist als Fe bzw. Cr und dass solche Metallchloride bereits beim vorliegenden atmosphärischen Chlor-Partialdruck in Kombination mit ausreichend geringem Sauerstoff-Partialdruck stabilisiert werden. Begünstigt durch dicke Schichten von Korrosionsprodukten sowie hohe Gradienten durch die kompakte Schicht an Ablagerungen kann dies insbesondere im Bereich der Korrosionsfront gewährleistet sein. Im weiteren Verlauf des Korrosionsprozesses nimmt die Aktivität der Chlorspezies ab (Verbrauch im Korrosionsprozess, Abtransport aus der Gasphase, Dissoziation, Zersetzung durch Sulfatierung), während schwefelinduzierte Korrosion die Oberhand gewinnt. Sowohl bei den Substraten (Abbildung 4.20e bis h) als auch bei den

Beschichtungen Cr und Ni+Cr (Abbildung 4.23 bis Abbildung 4.27) wird dies durch massive Sulfidierung im Bereich der Korrosionsfront erkenntlich. Hierdurch wird Cr in Form von Sulfiden gebunden, sodass die Ausbildung schützender Oxidschichten beeinträchtigt wird. Im Falle der Ni+Cr-Beschichtung tritt sogar lokal Sulfidierung von Nickel aufgrund des hohen Überschusses an Schwefel in den Ablagerungen (im XRD in Form von Sulfaten und Sulfiden detektiert, siehe Kapitel 4.4.3) und folglich hoher Schwefelaktivität bei gleichzeitig niedrigem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase auf. Hier wird der ambivalente Charakter von Ni als Beschichtungselement im betrachteten Einsatzzweck erkenntlich: während es sich beständig gegen Chlorangriff zeigt, besteht in Anwesenheit von Sulfiden wie auch im Falle von Sulfaten die erhöhte Gefahr von Schmelzphasenbildung mit katastrophalem Korrosionsfortschritt als Folge. In den betrachteten Versuchen kann sowohl das Auftreten von Ni_3S_2 (siehe Abbildung 4.25f) als auch FeS bestätigt werden (letzteres nicht explizit gezeigt, lokale Bildung unter den Korrosionsprodukten der Cr-Beschichtung), was auf eine überwiegend niedrige Sauerstoffaktivität unterhalb der Einbetaschen schließen lässt. Der Übergang von chlorinduziertem zu schwefeldominiertem Korrosionsangriff lässt sich thermodynamisch mithilfe von Abbildung 4.28b erklären, in der die Stabilitäten der Metalle Fe, Cr und Ni im relevanten Fenster der Partialdrücke von Schwefel und Chlor gegenübergestellt sind. Der Sauerstoffpartialdruck wurde zu 10^{-34} bar gesetzt, was im vorliegenden System der unteren Stabilitätsgrenze zur Bildung von schützendem Cr_2O_3 entspricht. Es wird deutlich, dass bei gleichzeitig hohen Chlor- und Schwefelpartialdrücken Metallchloride vor den jeweiligen Metallsulfiden die stabile Spezies darstellen. Sinkt der Chlorpartialdruck bedingt durch die oben aufgeführten Ursachen ab, werden hingegen die genannten Metallsulfide stabilisiert. Damit wird durch Sulfidierung oxidbildender Elemente des Substrats das Aufwachsen schützender Oxide beeinträchtigt.

Trotz des dominant erscheinenden Einflusses der Ablagerungen (hoher Schwefel- und Chlorgehalt) spielt die Korrosivität der Testatmosphäre eine entscheidende Rolle, da sie korrosive Spezies stabilisiert, Reaktionsgleichgewichte beeinflusst und die Bildung schützender Deckschichten beeinflusst.

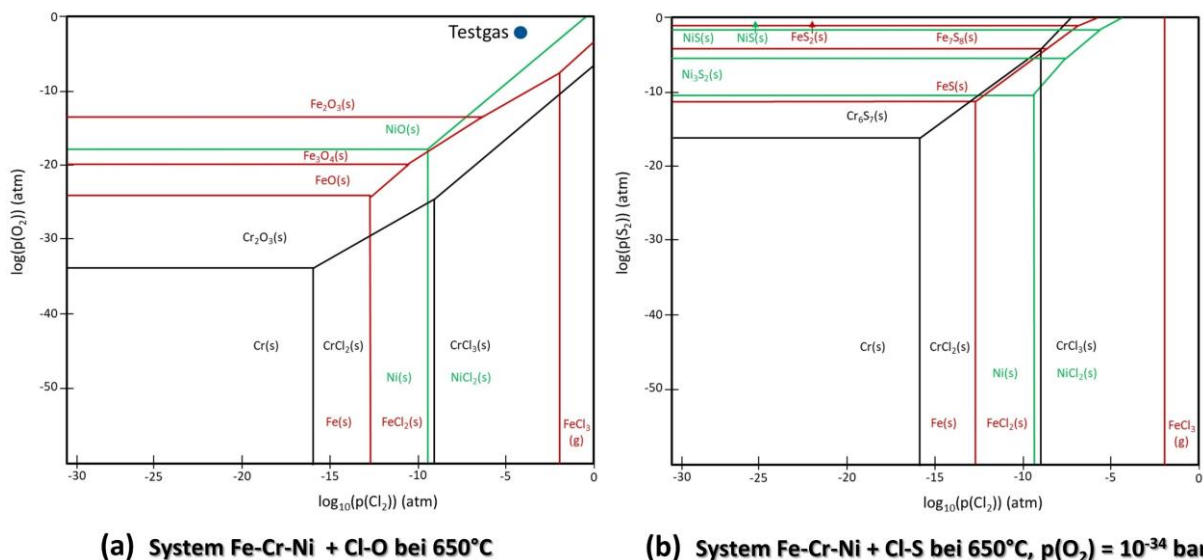


Abbildung 4.28: Stabilitätsdiagramme des Systems Metalle Fe-Cr-Ni gegenüber (a) Cl und O bei 650°C, (b) Cl und S bei 650°C

Insbesondere in den betrachteten Fällen reiner Strohverbrennung bei beiden Auslagerungstemperaturen muss die Applikation korrosionsverlangsamender Beschichtungen für die Substrate (vor allem auf X20CrMoV12-1) in Betracht gezogen werden. Im Hinblick auf die untersuchten Beschichtungselemente Ni, Cr und Al zeigen sich deutliche Unterschiede.

Obwohl das Aluminid auf dem ferritisch-martensitischen Grundwerkstoff grundsätzlich schützenden Charakter aufweist, führen die mikrostrukturellen Schwachstellen (Risse und Poren) gepaart mit den ungünstigen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Aluminid und Substrat zum Versagen der Beschichtung unter katastrophalem Korrosionsangriff. Obwohl diese Schwachstellen bei NiAl auf dem austenitischen Substrat DMV 310 N nicht bestehen, kann aufgrund der niedrigen Auslagerungstemperaturen das stabile und gut schützende α -Al₂O₃ nicht ausgebildet werden. Als Konsequenz wird auch die Diffusionszone der Aluminid-Beschichtungen auf DMV 310 N (Al, AlSi) in Anwesenheit der korrosiven Chlor- und Schwefelverbindungen beschleunigt aufgebraucht.

Allgemein erweist sich die Erhöhung des Cr-Reservoirs im Randbereich der Werkstoffe als positiv. Dies gilt nur eingeschränkt für den ferritisch-martensitischen Werkstoff, da sich die gebildete Carbidschicht sowie die gebildeten chromhaltigen Deckschichten als instabil gegenüber chlorinduzierter Korrosion erweisen und das Substrat daher bereits frühzeitig der Korrosionsfront ausgesetzt ist. Die Chromierung des austenitischen Werkstoffs beweist sich hingegen, unter den vorliegenden Bedingungen noch bevorzugt vor den Aluminiden, als vielversprechendstes Beschichtungskonzept auf dem austenitischen Stahl. Dies kann unter anderem durch die höhere Resistenz der Nickel-haltigen Werkstoffmatrix dieses Materials gegenüber Chlorangriff begründet werden. Ein vergleichbares Ergebnis hinsichtlich Rand-schichtzusammensetzung wird auf dem ferritisch-martensitischen Werkstoff durch die Kombination aus Vernickelung und Chromierung (Ni+Cr) erreicht, die sich wiederum für dieses Substrat als aussichtsreichste Beschichtung bewährt. Durch dieses Beschichtungskonzept wird das Degradationsverhalten des ferritisch-martensitischen Werkstoffs gegenüber den anderen Beschichtungen am deutlichsten verbessert, sodass es in die Lebensdauermodellierung des nachfolgenden Kapitels eingebunden wurde.

Rückschlüsse auf die vorherrschenden Korrosionsvorgänge wurden in diesem Kapitel ausschließlich nach der maximalen Auslagerungsdauer von 1900 h getroffen (mit Ausnahme der Ni+Cr-Beschichtung). Auf Basis der beiden Auslagerungsintervalle von 300 h und 1000 h können weitere Rückschlüsse auf den allgemeinen Einfluss der Parameter des Testverfahrens sowie die Degradationskinetik von Werkstoffen und Beschichtungen gezogen werden. Diese Aspekte werden im Hinblick auf die ermittelten Korrosionsraten im folgenden Kapitel näher beleuchtet.

4.6 Erstellung des Lebensdauermodells

4.6.1 Methodik und Anwendung auf unbeschichtete Werkstoffe

Die Erstellung des Lebensdauermodells für die untersuchten Werkstoffe und Beschichtungen beruht auf der Erkenntnis früherer experimenteller Arbeiten sowie Studien, z.B. [78], dass Angriffe durch Heißgaskorrosion grundsätzlich in zwei Stadien unterteilt werden können: Eine anfängliche Inkubations- mit anschließender Propagations-/Fortschrittsphase. Die idealisierte Kinetik dieser Modellvorstellung ist in Abbildung 4.29 dargestellt.

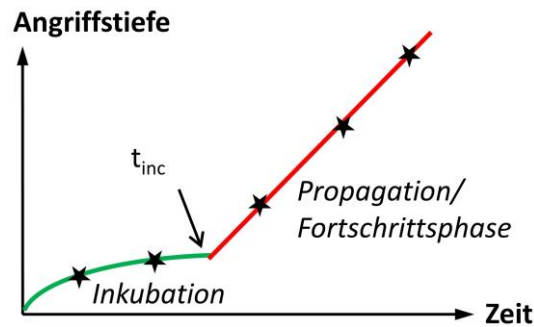


Abbildung 4.29: Schema der von Salzablagerungen verursachten Korrosionskinetik

In der Inkubationsphase erfolgt diffusionskontrolliertes Wachstum schützender Oxidschichten, während gleichzeitig korrosive Salze kondensieren bzw. Oxidschichten durch Reaktion mit Ablagerungen aufgelöst werden [28]. Auf diese langsame Korrosionsperiode folgt das Propagationsstadium mit erhöhter Korrosionskinetik. In dieser Phase erfolgt die vollständige Auflösung schützender Oxidschichten, das Zusammenwachsen einzelner Pits sowie die kontinuierliche Lösung einzelner Elemente aus dem Substrat.

Um den Metallverlust bzw. die Angriffstiefe zu modellieren, lassen sich diese Phasen über die folgenden beiden Gleichungen nach [90] definieren:

$$\text{Angriffstiefe}_{inc} = k_{inc} \cdot t^m \quad (4.2)$$

$$\text{Angriffstiefe}_{prop} = k_{inc} \cdot t_{inc}^m + k_{prop} \cdot (t - t_{inc})^n \quad (4.3)$$

Hierbei stellen k_{inc} und k_{prop} die Korrosionsraten im jeweiligen Stadium dar, t_{inc} ist der Zeitpunkt des Übergangs zwischen den beiden Stadien. Zur Modellierung können die beiden Exponenten m und n als Anpassungsparameter verwendet werden. Während der Wert des Parameters m üblicherweise etwa 0,5 beträgt (diffusionskontrolliertes und daher parabolisches Wachstum schützender Deckschichten), kann der Parameter n deutlich darüber liegen und Werte über 1 annehmen (reaktionskontrolliertes lineares Wachstum mit katastrophalem Korrosionsfortschritt).

Die Anzahl der Datenpunkte in den Versuchsreihen des vorliegenden Projekts (jeweils 3 Zeitpunkte während der Langzeitauslagerungen) ist jedoch zu gering, um eine Anpassung an die Gleichungen 4.2 und 4.3 mitsamt allen Freiheitsgraden vorzunehmen. In Abbildung 4.30a sind die Messungen des Abtrags für den unbeschichteten Stahl X20CrMoV12-1 unter 100% Strohfeuerung bei 550°C mit Interpolationen verschiedener Verteilungswahrscheinlichkeiten (Kurvenanpassung nach klassischer Allometrieformel, siehe im Vorgriff Gleichung 4.4) dargestellt. Die Darstellung steht repräsentativ für die Beobachtung, dass die ermittelten Werte nicht nur stark streuen, sondern bei einem Großteil der analysierten Versuchsreihen ein Rückgang der Korrosionsraten über die Zeit zu verzeichnen ist. Grund hierfür kann das Anwachsen sowohl chrom- als auch eisenreicher Oxidschichten sein. Wenn die Dicke dieser Deckschichten mit der Zeit zunimmt, reduziert sich die Diffusionsrate korrosiver Spezies zur Metall- bzw. Beschichtungsoberfläche und führt zu einem Rückgang der Propagationsrate [90]. Auf diese Weise können selbst schnell wachsende, eisenreiche Oxidschichten wie im Falle des unbeschichteten X20CrMoV12-1 korrosionsverlangsamend wirken.

Nichtsdestotrotz muss berücksichtigt werden, dass Wärmetauscher und Rohrsysteme im Betrieb mechanischen Lasten wie u.a. Kriechbeanspruchung und Erosion, insbesondere aber Vibrationen und thermischen Lastwechseln ausgesetzt sind. Solche Einflüsse können das mitunter kontinuierliche Abplatzen schützender Oxidschichten zur Folge haben und das beobachtete „Sättigungsverhalten“

unterbinden. Es resultiert ein fortwährender Prozess des Oxidschichtwachstums, der Rissbildung und Abplatzung, bei dem erheblich höhere Korrosionsraten auftreten können. Hinzu kommt, dass bei der Versuchsdurchführung auf Ascheerneuerung nach definierten Intervallen verzichtet wurde und die Ablagerungen somit kontinuierlich an korrosiven Spezies verarmen. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert, nehmen in den beiden Szenarien vollständiger Biomassefeuerung gerade im frühen Stadium der Auslagerung chlorinduzierte Korrosionsmechanismen deutlichen Einfluss auf die Korrosionsraten, während im späteren Verlauf die Chloraktivität abnimmt und schwefel-induzierte Korrosion dominiert. Da das obige Modell bevorzugt für schwefel-induzierte Korrosion formuliert wurde, muss auch dies bei der Extrapolation der ermittelten Korrosionsprofile bedacht werden.

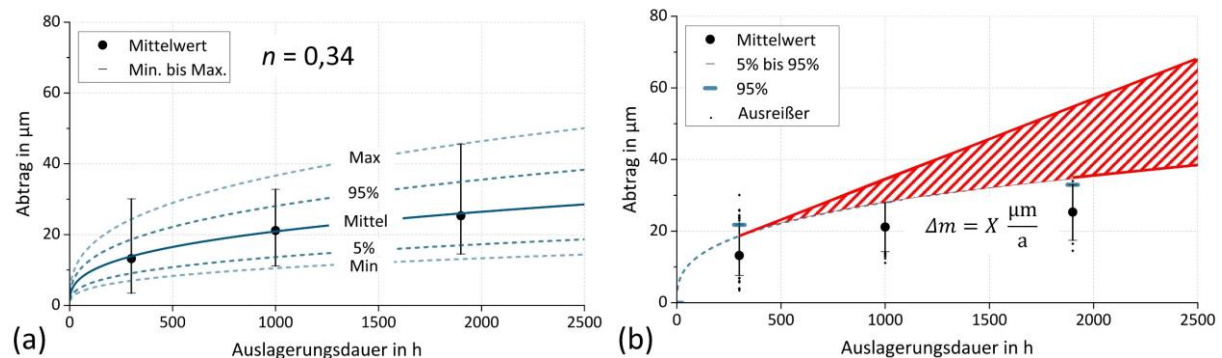


Abbildung 4.30: Abträge an X20CrMoV12-1-Proben bei 100% Stroh, 550°C
 (a) Kurvenanpassung der Mittelwerte und darauf basierend verschiedener Wahrscheinlichkeitsverteilungen
 (b) Modellierung anhand 95%-Wahrscheinlichkeit mit linearer Extrapolation

Aufgrund der beschriebenen Einschränkungen wurde für die Auswertung der Ergebnisse auf die klare Differenzierung zwischen Inkubationsphase und Propagationsphase verzichtet. Stattdessen wurden die Versuchsreihen der unbeschichteten Werkstoffe nach dem folgenden Schema in das Lebensdauermodell integriert, das anhand von Abbildung 4.30b illustriert ist:

- 1.) Zur Vereinfachung und besseren Vergleichbarkeit der jeweiligen Werkstoffe und Beschichtungen unter verschiedenen Auslagerungsbedingungen wurden die Datenpunkte der Mittelwerte mit folgender Gleichung interpoliert:

$$\text{Angriffstiefe} = k \cdot t^n \quad (4.4)$$

- 2.) Bei jeweils konstantem Parameter n wurden daraus die Interpolationen für verschiedene Wahrscheinlichkeitsverteilungen abgeleitet, vergleiche Abbildung 4.30a (gestrichelte Kurven). Zur Integration in das Lebensdauermodell wurde die 95%-Verteilung ausgewählt (5% der gemessenen Werte liegen darüber und werden als Ausreißer betrachtet).
- 3.) Auf Basis der oben getroffenen Annahme, dass unter realen Betriebsbedingungen unter Umständen deutlich höhere Korrosionsraten auftreten können, wird eine Bereichsextrapolation vorgenommen. Die untere Grenze des Metallverlusts (optimistisches Szenario) bildet die Linearisierung des Verlaufs der Modellkurven nach 1900 h. Die obere Grenze (konservatives Szenario) stellt die lineare Extrapolation der Kurvensteigung nach 300 h dar. Bei letzterem besteht die Annahme darin, dass sich unter den Belastungen im Realbetrieb keine schützende Deckschicht bilden kann und eine kontinuierliche Nachbildung von Oxid bei hohen Korrosionsraten erfolgt.

Die Eignung der untersuchten Werkstoffe für die verschiedenen korrosiven Bedingungen wurde unter Anwendung eines industriellen Kriteriums abgeschätzt. Im Idealfall weisen die eingesetzten Wärmetauschermaterialien nach einer Betriebsdauer von 30 Jahren einen Metallverlust von maximal 2 mm auf. Mit dieser Angriffstiefe ist gleichzeitig die Lebensdauer des Materials erreicht und ein Austausch wird erforderlich. Wird diese Vorgabe als Benchmark verwendet, ergibt sich die in Tabelle 4.7 dargestellte Abschätzung in Form eines Ampeldiagramms mit Unterscheidung zwischen folgenden Situationen:

- *Grün*: Nach einer Betriebsdauer von 30 Jahren weist der Werkstoff einen Metallverlust von maximal 2 mm auf.
- *Gelb*: Unter den getroffenen Annahmen kann die Lebensdauer des Bauteils schon nach weniger als 30 Jahren Laufzeit erreicht sein.
- *Rot*: Der Metallverlust von maximal 2 mm wird bereits nach deutlich weniger als 30 Jahren Laufzeit erreicht.

Ergänzend wird an dieser Stelle angemerkt, dass der Einfluss der Materialdegradation auf die mechanischen Eigenschaften nicht im Lebensdauermodell berücksichtigt ist.

Tabelle 4.7: Ampeldiagramm mit Lebensdauerabschätzung der Grundwerkstoffe unter den 4 Auslagerungsbedingungen (1 Jahr entspricht hierbei 8760 Volllaststunden)

| | X20CrMoV12-1 | | | DMV 310 N | | |
|---------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------|--|--|
| Kohle, 650°C | Abtrag: 11 – 26 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 76 – 190 Jahre | Verkürzung Lebensdauer (konservative Prognose): auf 1/3 | Abtrag: 4 – 9 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 211 – 530 Jahre | Lebensdauer Referenz 1 |
| 90/10, 650°C | Abtrag : 7 – 26 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 76 – 276 Jahre | Verkürzung Lebensdauer (konservative Prognose): auf 1/3 | Abtrag: 15 – 46 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 44 – 135 Jahre | Verkürzung Lebensdauer (konservative Prognose): auf 1/5 |
| Stroh, 550°C | Abtrag: 61 – 202 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 10 – 33 Jahre | Verkürzung Lebensdauer (konservative Prognose): auf 1/21 | Abtrag: 32 – 80 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 25 – 63 Jahre | Verkürzung Lebensdauer (konservative Prognose): auf 1/8 |
| Stroh, 650°C | Abtrag: 125 – 422 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 5 – 16 Jahre | Verkürzung Lebensdauer (konservative Prognose): auf 1/42 | Abtrag: 85 – 341 µm/Jahr | Lebensdauer (2 mm Abtrag): 6 – 23 Jahre | Verkürzung Lebensdauer (konservative Prognose): auf 1/35 |

4.6.2 Plausibilitätsprüfung anhand von Vergleichsdaten

Im BMWi-geförderten Forschungsprojekt „Lübkorr: Lebensdauer von Überhitzerrohren – Korrosion und Oxidation bei Zufeuerung von CO₂-neutralen Brennstoffen“ (Förderungsnummer 03ET7012D, Laufzeit 2014-2018) wurden am DECHMEA-Forschungsinstitut sowie dem Salzgitter Mannesmann Forschungszentrum (SZMF) Laborversuche unter Kohle- sowie Biomasse-(Mit)Verbrennungs-Bedingungen durchgeführt. Das Versuchsspektrum umfasste unterschiedliche Werkstoffgruppen (ferritisch-martensitische, austenitische und Nickel-Basis Werkstoffe), die bei verschiedenen Temperaturen isotherm für bis zu 10000 h unter synthetischen sowie realen Kraftwerksaschen ausgelagert wurden. Unter den getesteten Werkstoffen befanden sich ebenfalls die beiden untersuchten Werkstoffe der vorliegenden Studie, sodass ein Quervergleich des Werkstoffverhaltens bei ähnlichen Auslagerungsbedingungen möglich ist. 3 solcher Quervergleiche sollen im Folgenden näher betrachtet werden, um die im vorliegenden Projekt vorgenommene Bereichsextrapolation zu begründen. Schliffe nach 7000 h Auslagerungszeit sind hierzu in Abbildung 4.31 dargestellt, Abbildung 4.32 zeigt den Verlauf der zugehörigen maximalen Materialabträge nach verschiedenen Zeitintervallen.

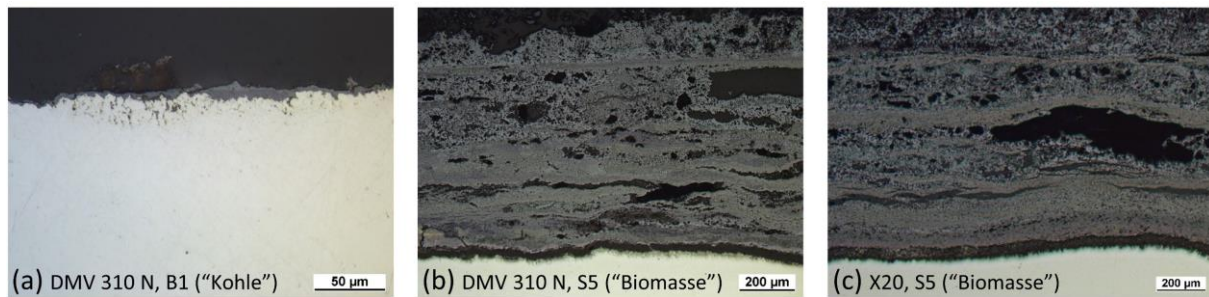


Abbildung 4.31: Lichtmikroskopische Schlitte nach 7000 h Auslagerung bei 650°C für (a) DMV 310 N unter simulierter Kohleverbrennung, (b) und (c) jeweils DMV 310 N bzw. X20CrMoV12-1 unter simulierter Biomasse-Mitverbrennung

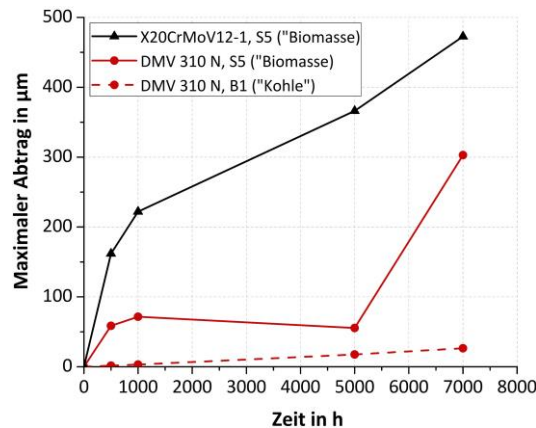


Abbildung 4.32: Werkstoffverhalten bei 650°C aus Projekt „Lübkkorr“

Das Verhalten des Werkstoffs DMV 310 N unter simulierter Kohleverbrennung ist in beiden Projekten als vergleichbar einzuordnen. Im Lübkkorr-Projekt bildet der Stahl unter synthetisch erzeugter, Sulfathaltiger Asche („B1“) und SO₂-haltigem Gasfluss bis zu 7000 h Auslagerungszeit ein dünnes chromreiches Oxid aus, vergleiche Abbildung 4.31a. Der Werkstoff befindet sich unter den gegebenen Auslagerungsbedingungen auch nach 7000 h noch im Inkubationsbereich (Bildung einer schützenden Deckschicht). Ein ähnliches Verhalten lässt sich im vorliegenden Projekt für den austenitischen Stahl nach 1900 h Auslagerung beobachten, vergleiche Abbildung 4.20b. Auf Grundlage dessen erscheint die Prognose geringen Metallverlusts und damit eine optimistische Extrapolation nach Tabelle 4.7 gerechtfertigt (obere Grenze der Lebensdauererwartung innerhalb der Bereichsextrapolation).

Unter simulierter Biomasse-Mitverbrennung im Projekt Lübkkorr („S5“, SO₂ sowie HCl im Rauchgas, synthetische Sulfat- und Chlorid-haltige Asche) sind sowohl beim austenitischen DMV 310 N als auch beim ferritisch-martensitischen Stahl X20CrMoV12-1 bereits nach dem ersten Auslagerungsintervall hohe Korrosionsraten zu verzeichnen (vergleiche Abbildung 4.32). Aufgrund dieser vergleichsweise deutlichen Werkstoffdegradation erscheint statt des Abgleichs mit dem 10%-Mitverbrennungsfall des vorliegenden Projekts die Korrelation mit der reinen Biomasseverbrennung sinnvoller. Wird letztere zum Vergleich herangezogen, so zeigt sich sowohl beim austenitischen DMV 310 N als auch beim ferritisch-martensitischen Stahl X20CrMoV12-1 zunächst gute Übereinstimmung zwischen dem Anwachsen von zwar dicken, aber korrosionsverlangsamenden Deckschichten im vorliegenden Projekt (vergleiche Abbildung 4.20g bzw. h) und dem Rückgang der Korrosionsraten im Anfangsstadium der Auslagerung im Projekt Lübkkorr (Abbildung 4.32). Dort geht dieses „Sättigungsverhalten“ in beiden betrachteten Fällen jedoch in ein Stadium erhöhten Metallverlusts über (für X20CrMoV12-1 bereits nach etwas über 1000 h, bei DMV 310 N nach etwa 5000 h Auslagerungszeit). Schlitte nach 7000 h Auslagerung sind für beide Werkstoffe in Abbildung 4.31b und c dargestellt. Es bilden sich poröse, alternierend chrom- bzw. eisenreiche Oxidschichten aus. Diese Stadien entsprechen der Prognose des vorliegenden Projekts, dass der Werkstoffabtrag durch Abplatzen und Neuanwachsen nichtschützender Oxidschichten

beschleunigt voranschreitet und damit der Lebensdauermodellierung nach einem konservativen Ansatz (untere Grenze der Lebensdauererwartung innerhalb der Bereichsextrapolation, siehe Tabelle 4.7). Diese Abschätzung würde die Notwendigkeit nach sich ziehen, die Werkstoffe bereits nach wenigen Jahren Betriebszeit auszutauschen oder instand zu setzen.

4.6.3 Lebensdauermodell Beschichtungen

Aufbauend auf der Lebensdauermodellierung der Werkstoffe im vorangehenden Kapitel und ihrer Darstellung im Ampeldiagramm wird deutlich, dass die Beschichtung der Stähle zur Korrosionsminderung insbesondere bei Verbrennung reiner Biomasse in Erwägung gezogen werden sollte. Für die drei als besonders kritisch bewerteten Verbrennungsszenario-/Material-Kombinationen (in Tabelle 4.7 rot unterlegt) wurden daher äquivalent zur Vorgehensweise bei den unbeschichteten Werkstoffen Lebensdauerabschätzungen nach Gleichung 4.4 vorgenommen. In Abbildung 4.33 sind die modellierten Lebensdauerabschätzungen für verschiedene Beschichtungssysteme dem Metallverlust der unbeschichteten Werkstoffe gegenübergestellt. Kreuze markieren den Verbrauch des durch die Beschichtung eingebrachten Reservoirs an oxidbildenden Elementen. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise mit dem sofortigen Verlust des Korrosionsschutzes verbunden. Die durch Oxidation der angereicherten Elemente gewachsenen Chrom- bzw. Aluminium-reichen Oxidschichten verhalten sich zunächst noch korrosionsverzögernd, bis das Korrosionsverhalten der unbeschichteten Substrate erneut dominiert. Aus Abbildung 4.33b geht hervor, dass Anreicherung von Chrom in der Werkstoffoberfläche nicht nur die Korrosionsbeständigkeit des austenitischen Werkstoffs verbessert, sondern bei gleichzeitiger Anreicherung mit Nickel auch die des ferritisch-martensitischen Stahls sichtlich anhebt. Wie bereits in Kapitel 4.5.4 diskutiert, erweisen sich Aluminid-Beschichtungen auf DMV 310 N demgegenüber als wenig vorteilhaft, da sie im Vergleich mit dem unbeschichteten Werkstoff sogar schneller verbraucht werden.

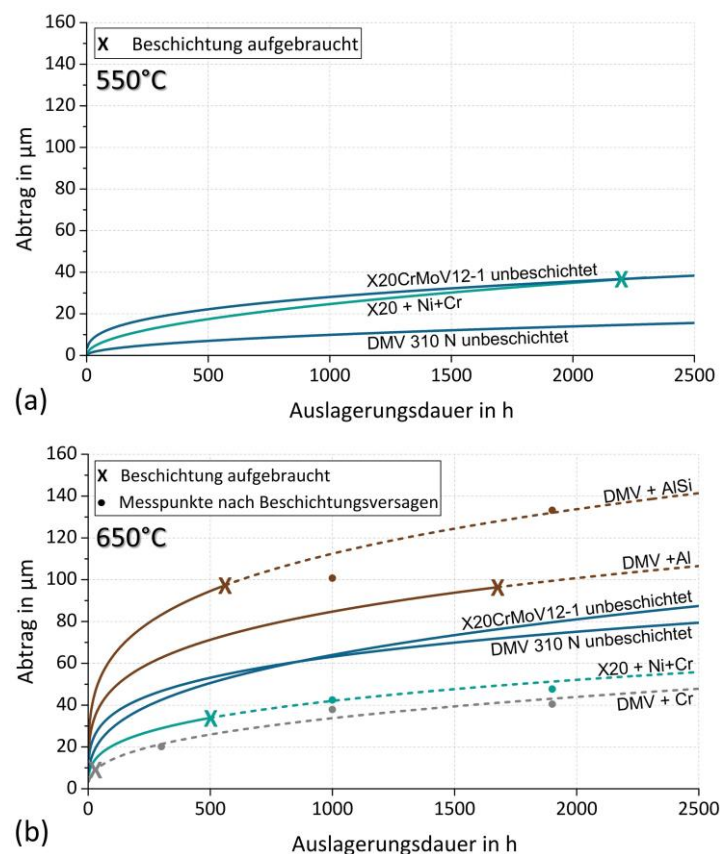


Abbildung 4.33: Lebensdauermodellierung für unbeschichtete Werkstoffe und Beschichtungen basierend auf Abtragsmessungen nach 300 h, 1000 h und 1900 h für Auslagerungsbedingung (a) 100% Stroh, 550°C und (b) 100% Stroh, 650°C

Nach dem bisherigen Vorgehen beruht die Lebensdauermodellierung auf dem Vermessen der durch Hochtemperaturkorrosion beschädigten Randbereiche der Beschichtungen und Substratübergänge mithilfe optischer Analysemethoden. Als alternativer Modellierungsansatz wurde in diesem Projekt eine Messmethode genutzt, die stattdessen auf der Konzentrationsbestimmung oxidbildender Elemente im Randbereich der Beschichtungssysteme beruht [55]. Das ursprüngliche Verfahren wurde modifiziert und exemplarisch auf die im Projekt neu entwickelte Beschichtung „X20 + Ni+Cr“ angewendet. Die Modellierung geht von der Annahme aus, dass eine schützende chromreiche Deckschicht solange gebildet werden kann, bis die vorhandene Chrom-Konzentration im Werkstoff- bzw. Beschichtungsrandbereich unter einen Schwellenwert abfällt [91]. Für die untersuchte Beschichtung X20 + Ni+Cr wird als solche untere Grenze der Chrom-Gehalt des ferritisch-martensitischen Substrats definiert, sodass eine Integration der Cr-Anreicherung über die Eindringtiefe vorgenommen werden kann. Die hierfür erforderlichen Konzentrationsprofile wurden durch hochaufgelöste ESMA-Messungen an verschiedenen Stellen von Schlifflinien ausgelagerter Proben und solcher im Ausgangszustand ermittelt. Abbildung 4.34a zeigt die beschriebene Vorgehensweise beispielhaft anhand einer Probe im Ausgangszustand. Das analytische Vorgehen für ausgelagerte Proben berücksichtigt zusätzlich Oxidation und ist in Abbildung 4.34b und c dargestellt. Zunächst wurde die Chromanreicherung im Werkstoffrandbereich durch Subtraktion zwischen gemessenem Chrom-Konzentrationsprofil und dem Chrom-Gehalt des Substrats ermittelt (Abbildung 4.34b). Anschließend wurden detektierte Sauerstoff-Konzentrationsprofile stöchiometrisch mit der ermittelten Chromanreicherung in der Annahme verrechnet, dass sich unter den gegebenen Bedingungen reines Cr_2O_3 bildet. Abschließend konnte durch Integration das verbleibende „freie“ Chrom in der Reservoirzone (Ni-reiche Diffusionszone) abgeschätzt werden, welches weiterhin zur Deckschichtbildung zur Verfügung steht (Abbildung 4.34c).

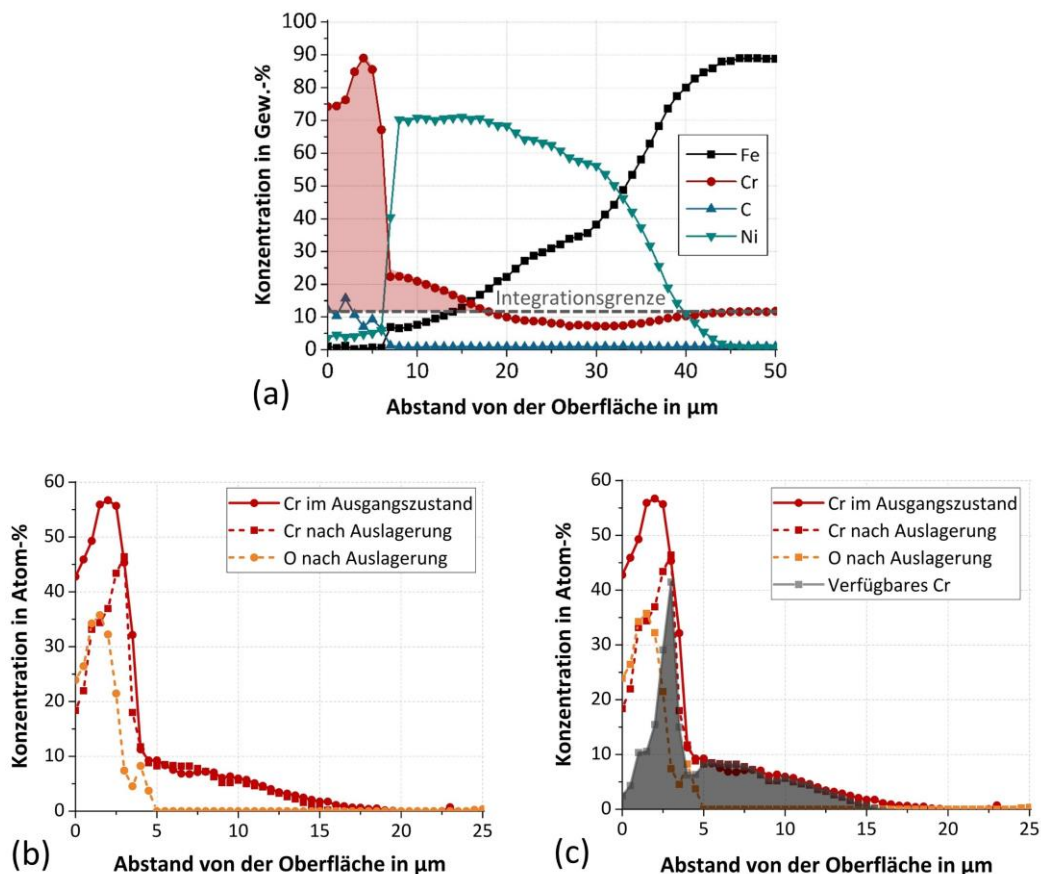


Abbildung 4.34: Schema der schrittweisen Lebensdauermodellierung anhand von Cr-Verarmungsprofilen im Werkstoffrandbereich der Ni+Cr-Beschichtung auf X20CrMoV12-1, (a) bis (c) erläutert im Text

Die auf diese Weise generierten Werte sind in Abbildung 4.35a über den verschiedenen Auslagerungszeiten aufgetragen. Ausgehend von der Chromkonzentration im Ausgangszustand beschreiben die Chrom-Verarmungs-Kinetiken Verläufe, die sich über Gleichung 4.4 nach dem Prinzip „best fit“ interpolieren lassen. Obwohl das Modell zur Validierung der Ergänzung weiterer Messpunkte bedarf (siehe insbesondere die Interpolation des Verbrennungsszenarios 90/10% Kohle/Stroh), stehen die Trends in guter Übereinstimmung mit der Lebensdauermodellierung anhand von Abtragsmessungen (vergleiche die Modellierung der reinen Strohfuehrung bei 550°C und 650°C aus Abbildung 4.33).

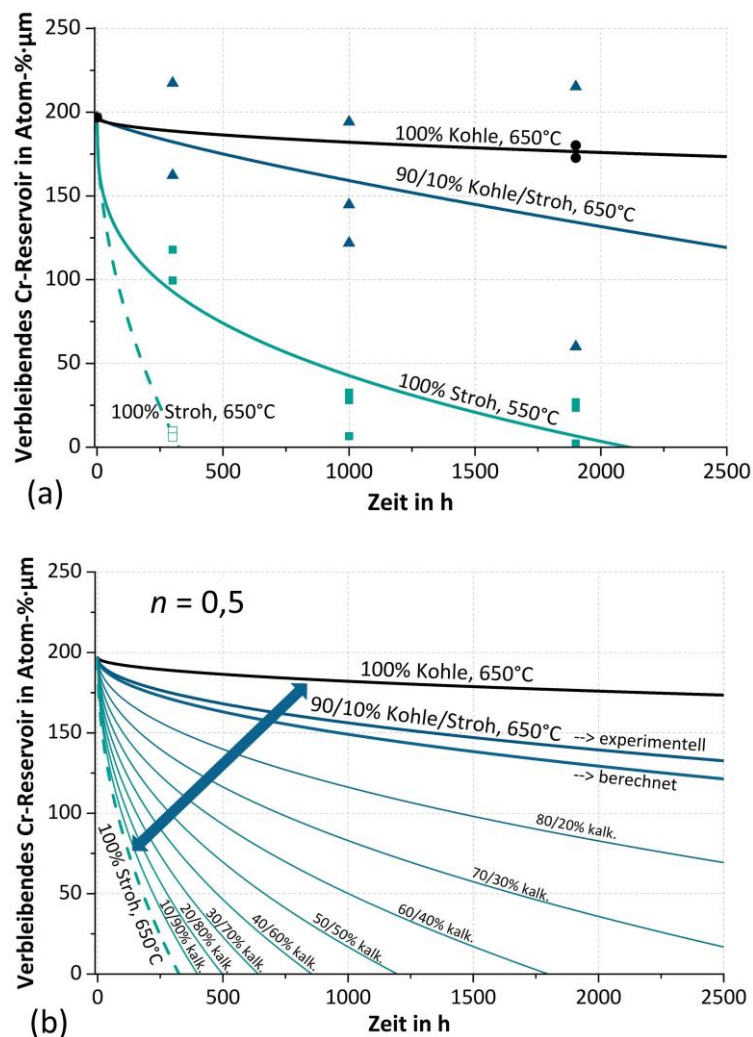


Abbildung 4.35: Lebensdauermodell für Ni+Cr-Beschichtung auf X20CrMoV12-1 anhand der Cr-Verarmung im Werkstoffrandbereich (a) Kurvenanpassung für alle untersuchten Auslagerungsbedingungen, (b) Extrapolation auf andere Mitverbrennungs-Szenarien

Basierend auf den Lebensdauermodellierungen der Verbrennungsszenarien 100% Kohle sowie 100% Stroh bei jeweils 650°C wurde in Abbildung 4.35b eine Extrapolation auf verschiedene Mitverbrennungsszenarien zwischen diesen beiden Extremfällen durchgeführt (vereinfachende Annahme: parabolische Verarmungskinetik mit $n = 0,5$ und lineare Interpolation zwischen den Werten für k aus 100% Kohle- und 100% Strohfuehrung). Selbstverständlich sind die hierdurch berechneten Lebensdauerabschätzungen der Beschichtung X20 + Ni+Cr lediglich als Hypothese zu verstehen. Zusätzlich zum in der Grafik dargestellten Vergleich zwischen der experimentell ermittelten und der rechnerisch prognostizierten Lebensdauerabschätzung für die 90/10% Kohle/Stroh-Mitverbrennungsbedingung bedarf sie weiterer experimenteller Validierung.

5 Zusammenfassung

Das Ziel des vorliegenden Projekts (IGF-Nr. 18370 N) bestand darin, ein besseres Verständnis des Werkstoffverhaltens unter den komplexen Korrosionsprozessen bei Zufeuerung von Biomasse zu gewinnen und korrosionsresistente Beschichtungen zum Schutz der eingesetzten Materialien zu entwickeln. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden daher umfangreiche Studien durchgeführt, um eine Lebensdauervorhersage für die verwendeten Werkstoffe und Beschichtungen in Abhängigkeit von ausgewählten Feuerungseinstellungen treffen zu können.

Hierzu wurden am DECHEMA-Forschungsinstitut zunächst verschiedene Beschichtungen auf Ni-, Cr- und Al-Basis entwickelt und auf dem ferritisch-martensitischen Kraftwerksstahl X20CrMoV12-1 appliziert. Als Referenzwerkstoff und Benchmark wurde der austenitische Stahl DMV 310 N verwendet. Eine Neuentwicklung stellt insbesondere das kombinierte 2-Stufen-Beschichtungskonzept auf X20CrMoV12-1 bestehend aus Vernickelung (gegen Chlorangriff) sowie Chromierung (gegen Schwefel-angriff) dar. Weiterhin wurde für das ferritisch-martensitische Substrat ein Applikationskonzept entworfen, mittels dessen die Aufbringung einer AlSi-Schlickerdiffusionsschicht direkt am Einsatzort unter Umgebungsluft quasi defektfrei gelingen kann.

Die Korrosionsbeständigkeit der verschiedenen Beschichtungssysteme wurde in 2 Versuchskampagnen am DECHEMA-Forschungsinstitut untersucht. Kurzzeitauslagerungen mit bis zu 300 h Auslagerungsdauer bei 650°C unter korrosionsbeschleunigenden Bedingungen (reine und unverdünnte Sulfat- sowie Sulfat-Chlorid-Salze als Ablagerungen) ermöglichten ein erstes aussagekräftiges Ranking zwischen den Grundwerkstoffen und dem Schutzpotential der verschiedenen Beschichtungen. Um Aussagen über die Lebensdauer der Materialien unter möglichst realitätsgetreuen Bedingungen treffen zu können, wurde in Langzeitversuchen das Werkstoff- und Beschichtungsverhalten unter Bedingungen realer Biomasse-(Mit)Verbrennung simuliert. Im Unterschied zu den Kurzzeitkorrosionstests wurde die Prozessatmosphäre auf Basis von in-situ-Messungen während der Verbrennung von Kohle- und Biomassegemischen ausgewählt und zur Einbettung der Versuchsproben die dabei generierten, realen Kraftwerksaschen verwendet. Hierdurch konnten als Brückenschlag zwischen vereinfachenden Laborversuchen und Feldstudien unter komplexen Bedingungen realitätsnahe Auslagerungen bei dennoch präzise kontrollierten Laborbedingungen realisiert werden. Die Versuche wurden für bis zu 1900 h unter Nachbildung 4 verschiedener Verbrennungsszenarien durchgeführt: reine Kohleverbrennung (650°C), 10% Biomasse-Mitverbrennung (650°C) sowie reine Biomasseverbrennung (550°C und 650°C).

Zur Erzeugung der für die Probeneinbettung erforderlichen Aschen wurde die 500 kW Pilotanlage des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart mit den jeweiligen Brennstoffgemischen befeuert. Sowohl die Charakterisierung der eingesetzten Biomassebrennstoffe (torrefiziertes Stroh und HTC-Biertreber) sowie des fossilen Referenzbrennstoffs (kolumbianische Steinkohle), als auch die Bestimmung ihrer Verbrennungseigenschaften, die Ermittlung der zugehörigen Prozessdaten und die Analyse der Aschenzusammensetzungen stellen hilfreiche Anhaltspunkte für die Zufeuerung von Biomasse in bestehenden Kohlekraftwerken dar. Das Mahlen der Brennstoffe und die Dosierung während der Feuerungsversuche konnten durch die vorhergehende Behandlung bzw. Veredelung problemlos durchgeführt werden. Das HTC-Material weist einen geringen Alkali- und Chlor-Anteil auf und die Feuerung ähnelt dem Verbrennungsprozess von Kohle. Die Aschen der Kohle- und HTC-Feuerung weisen einen geringen Alkali-gehalt auf. Die damit verbundene Verschmutzungs- und Korrosionsgefahr war niedrig. Selbst bei reiner HTC-Verbrennung waren kaum negative Auswirkungen auf den Verbrennungsprozess und die eingesetzten Materialien feststellbar. Das Stroh hingegen zeigt trotz

Vorbehandlung durch Torrefizierung ein deutlich erhöhtes Korrosionspotential auf, was sich durch den erhöhten Alkalimetall- und Chlorgehalt erklären lässt. Die Kohleaschen beinhalten sehr wenig Cl, mit Zufeuerung des Stroh steigt der Chloranteil jedoch sehr stark an. Die XRD-Ergebnisse belegen, dass sich das Cl hauptsächlich zu korrosionsförderndem KCl verbindet.

Um das Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten eines Brennstoffes in der Hochtemperaturzone eines Kessels zu untersuchen, hat das Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik eine Sonde entwickelt, mit der Depositionsproben auf einer keramischen Oberfläche bei Rauchgastemperatur gesammelt werden können. Das entspricht der äußeren Schicht von Depositionen auf Wärmeübertrageroberflächen in Kesseln. Gleichzeitig wird die Depositionsrate als Funktion der Zeit gemessen. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen in der Pilotanlage zeigen eine deutlich erhöhte Ablagerungsrate der Asche auf der Sonde bei 100% Strohverbrennung, was mit dem deutlich erhöhten Alkaliengehalt in Verbindung gebracht werden kann, da Alkalispezies bereits bei niedrigeren Temperaturen erweichen.

Anhand der Auslagerung ausgewählter Werkstoff- und Beschichtungssysteme im Feuerraum der Pilotanlage sowie der Kurz- und Langzeitkorrosionstests konnten Erkenntnisse hinsichtlich der Beschaffenheit der korrosiven Prozessumgebung sowie der Beständigkeit der eingesetzten Werkstoff- und Beschichtungssysteme gewonnen werden. Es zeigt sich eine deutliche Korrelation zwischen Degradationserscheinungen an Stählen und Beschichtungen mit steigendem Mitverbrennungsanteil sowie steigender Temperatur. Insbesondere im Szenario reiner Biomasseverbrennung (Stroh) steigen die Korrosionsraten am unbeschichteten ferritisch-martensitischen Kraftwerksstahl X20CrMoV12-1 bereits auf niedrigem Temperaturniveau (550°C) um ein Vielfaches an. Besonders bei Selektion dieser Einstellung reiner Biomassefeuerung und gleichzeitiger Aufrechterhaltung der für Kohleverbrennung üblichen Dampfparameter muss zwischen deutlicher Material- und Beschichtungsdegradation gegenüber einem möglichen Mehrgewinn durch Wirkungsgradsteigerung abgewogen werden.

Unter den untersuchten Beschichtungssystemen erwiesen sich vor allem die Cr-basierten Diffusionsbeschichtungen Ni+Cr auf X20CrMoV12-1 sowie die reine Cr-Beschichtung auf DMV 310 N als vielversprechendste Schutzkonzepte. Anhand der Degradationserscheinungen an Beschichtungen und Werkstoffsystemen konnten zudem Rückschlüsse auf die Rolle der korrosiven Spezies in Ablagerungen und Prozessatmosphäre sowie deren Einfluss auf die auftretenden Korrosionsmechanismen getroffen werden. Im frühen Stadium der Auslagerungsversuche bestimmten vorwiegend chlorinduzierte Korrosionsmechanismen den Degradationsprozess, während im späteren Verlauf Angriff durch Schwefel und seine Verbindungen die Korrosionserscheinungen an Werkstoff- und Beschichtungssystemen dominierten. Zudem fand insbesondere die Rolle der Legierungs- und Beschichtungselemente Ni, Cr und Fe sowie deren Einfluss auf den Korrosionsprozess nähere Betrachtung.

Die vorliegenden experimentellen Daten der Auslagerungen wurden abschließend genutzt, um die unbeschichteten Werkstoffe sowie ausgewählte Beschichtungssysteme in ein Lebensdauermodell zu integrieren, das die Parameter Mitverbrennungsanteil (0%, 10%, 100%) und außenseitige Rohrtemperatur (550°C, 650°C) berücksichtigt. Das Modell kann genutzt werden, um Aussagen zur Haltbarkeit der Werkstoffe unter den verschiedenen Verbrennungsszenarien zu treffen und darauf basierend geeignete Schichtsysteme zum Schutz der Materialien zu selektieren.

6 Ausblick

Die im vorliegenden Projekt entwickelte Diffusionsbeschichtung aus kombinierter Vernickelung und Chromierung hat sich in den Korrosionsversuchen gegenüber dem Substrat sowie alternativen Schichtsystemen bewährt. Eine zukünftige Weiterentwicklung könnte in einer weiteren Steigerung ihrer Korrosionsresistenz bestehen. Denkbar wäre beispielsweise das Zulegen zusätzlicher potentiell schutz bietender Elemente wie beispielsweise Aluminium oder Silizium, deren Kombination sich bereits in alternativen Beschichtungstypen als positiv hinsichtlich der erzielbaren Korrosionsbeständigkeit erwiesen hat [39]. Darüber hinaus kann die Kombination verschiedener Verfahrensschritte zur industriellen Umsetzung gezielt genutzt werden, um den Herstellungsprozess der Beschichtungen in die erforderliche mehrstufige Vergütungsbehandlung des ferritisch-martensitischen Grundwerkstoffs zu integrieren. In diesem Zusammenhang stellt die mechanische Charakterisierung des Schichtsystems einen weiteren sinnvollen Forschungsansatz dar, um auf eine industrielle Umsetzung hinzuarbeiten. Eine parallele Vorgehensweise bei der Durchführung der vorgeschlagenen Ansätze ist ebenfalls denkbar, da sie grundsätzlich unabhängig voneinander sind.

Durch Verknüpfung vereinfachender Laborversuche und komplexer Feldstudien konnten in den Langzeitauslagerungen der vorliegenden Studie bereits realitätsnahe und dennoch präzise kontrollierte Laborbedingungen geschaffen werden. Um den Degradationsprozess der Werkstoffe und Beschichtungen noch realitätsgetreuer nachbilden zu können, bietet sich die Integration weiterer betriebsbedingter Einflussgrößen in das Lebensdauermodell an wie insbesondere mechanische und thermische Lastwechsel, Vibrationen, Erosionsvorgänge und die dynamische Alterung von Ablagerungen. Dies kann durch entsprechende Modifikation des Prüfstandes und dessen Anpassung an reale Lastprofile erfolgen.

Auch weiterhin steht die (Mit-)Verbrennung von Biomasse im Fokus gegenwärtiger Forschungsbestrebungen und bleibt als effiziente und grundlastfähige Technologie zur Stromerzeugung Teil des Wandlungsprozesses im Energiemarkt. Drängende technologische Herausforderungen und Optimierungspotential bestehen zwar weiterhin hinsichtlich der Steigerung der Werkstofflebensdauer, andererseits eröffnet sich in der Beschaffung, Aufbereitung und Veredelung der erforderlichen Biomassebrennstoffe gleichzeitig und vor allem für KMUs ein mögliches Geschäftsfeld. Der positive Einfluss eines hohen Aufbereitungsgrades der verwendeten Brennstoffe wurde im Projekt insbesondere anhand der HTC-Feuerung deutlich. Hierbei konnte gezeigt werden, dass selbst die Verbrennung reiner Biomassebrennstoffe weitestgehend ohne drastische Erhöhung des Korrosionspotentials der Prozessumgebung gelingen kann, falls diese in veredelter Form zur Verfügung stehen. Da viele mögliche Biomassebrennstoffe derzeit noch nicht in entsprechender Aufbereitung verfügbar sind, müssen sie gemeinsam mit Bio-Abfällen Eingang in nachfolgende Bewertungsstudien finden, um ihr Korrosionspotential im Voraus abschätzen zu können.

Potential zur zukünftigen industriellen Umsetzung bietet zudem die großtechnische Applikation lebensdauersteigernder Beschichtungssysteme wie solcher des vorliegenden Projekts, die potentiell vor Ort auf den korrosionsgefährdeten Stählen appliziert werden können.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Website; <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-gesetz#erfolg>; 11.2019.
- [2] C. Vogel, M. Herr, M. Edel and H. Seidl, Die Mitverbrennung holzartiger Biomasse in Kohlekraftwerken. Ein Beitrag zur Energiewende und zum Klimaschutz?, Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), Aug.2011.
- [3] Website; <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Wirtschaft/kohleausstieg-und-strukturwandel.html>; 11.2019.
- [4] Biomasse in Kohle- und Gaskraftwerken. Ein wichtiger Baustein zur bedarfsgerechten und klimafreundlichen Energieerzeugung, Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), Nov.2012.
- [5] "Work Programme: ENERGY.2011.3.7-1: Development of new or improved sustainable bio-energy carriers (FP7-ENERGY-2011-1)", *Project-Proposal Production of Solid Sustainable Energy Carriers from Biomass by Means of Torrefaction - SECTOR*, Jan.2011.
- [6] M. Paneru, P. Plaza and J. Maier, *8th Co-firing Conference, IEA Clean Coal Center*, 2018.
- [7] Website; <https://dechema-dfi.de/biomasse.html>; 11.2019.
- [8] R. W. Bryers, "Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat transfer surface due to impurities in steam raising fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 22, p. 29-120, 1996.
- [9] P. A. Jensen, M. Stenholm and P. Hald, "Deposition investigation in straw fired boilers", *Energy and Fuels*, 11, p. 1048-1055, 1997.
- [10] H. P. Michelsen, O. H. Larsen, F. J. Frandsen and K. Dam-Johansen, "Deposits and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler", *Fuel Processing Technology*, 54, p. 95-108, 1998.
- [11] T. R. Miles, T. R. Miles Jr., L. L. Baxter, R. W. Bryers, B. M. Jenkins and L. L. Oden, Alkali deposits found in biomass power plants, A preliminary investigation of their extent and nature, Summary Report for National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, Golden, CO 80401-3393, NREL Subcontract TZ-2-11226-1, 1995.
- [12] K. Mroczek, S. Kalisz, M. Pronobis and J. Soltys, "The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass", *Fuel Processing Technology*, 2011.
- [13] L. Wang, J. E. Hustad, Ø. Skreiberg, G. Skjevraak and M. Grønli, "A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications", *Energy Procedia*, 20, p. 20-29, 2012.
- [14] L. Wang, M. Becidan and Ø. Skreiberg, "Testing of Zeolite and Kaolin for Preventing Ash Sintering and Fouling during Biomass Combustion", *Chemical Engineering Transactions*, 2013.
- [15] D. Bostrom, N. Skoglund, A. Grimm, C. Boman, M. Ohman, M. Brostrom and R. Backman, "Ash transformation chemistry during combustion of biomass", *Energy and Fuels*, 26, p. 85-93, 2012.
- [16] D. Lindberg, R. Backman, P. Chartrand and M. Hupa, "Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion - Current situation and future developments", *Fuel Processing Technology*, 105, p. 129-141, 2013.

- [17] Y. Niu, H. Tan and S. Hui, "Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures", *Progress in Energy and Combustion Science*, 52, p. 1-61, 2016.
- [18] X. Wang, Y. Liu, H. Tan, L. Ma and T. Xu, "Mechanism research on the development of ash deposits on the heating surface of biomass furnaces", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (39), p. 12984-12992, 2012.
- [19] L. L. Baxter, "Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach", *Biomass and Bioenergy*, 4, p. 85-102, 1993.
- [20] L. L. Baxter, T. R. Miles, B. M. Jenkins, T. Milne, D. Dayton, R. W. Bryers and L. L. Oden, "The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences", *Fuel Processing Technology*, 54 (1-3), p. 47-78, 1998.
- [21] Y. Cai, K. Tay, Z. Zheng, W. Yang, H. Wang, G. Zeng, Z. Li, S. K. Boon and P. Subbaiah, "Modeling of ash formation and deposition processes in coal and biomass fired boilers: A comprehensive review", *Applied Energy*, 230, p. 1447-1544, 2018.
- [22] G. Couch, "Understanding slagging and fouling in pf boilers", *IEA-CCC Report*, 1994.
- [23] F. J. Frandsen, "Utilizing biomass and waste for power production - a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products", *Fuel*, 84 (10), p. 1277-1294, 2005.
- [24] K. Veijonen, P. Vainikka, T. Järvinen and E. Alakangas, "Biomass co-firing - an efficient way to reduce greenhouse gas emissions", *V2TT Processes*, 2003.
- [25] J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada and Z. Siagi, "Combustion of agricultural residues", *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 (1), p. 1-27, 2000.
- [26] C. Yongtie, Y. Wenming, Z. Zhimin, X. Mingchen, S. K. Boon and P. Subbaiah, "Modelling of ash deposition in biomass boilers: a review", *Energy Procedia*, 143, p. 623-628, 2017.
- [27] Sun Coal Industries GmbH; Website; <https://www.suncoal.com/?lang=de>; 20.02.2014.
- [28] R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig, 2001.
- [29] C. Lechner, *Stationäre Gasturbinen*, Springer-Verlag, 2009.
- [30] T. Dudziak, "High temperature corrosion of metallic materials in coal fired power plant boilers", *Transactions of Foundry Research Institute*, LVII (4), p. 277-291, 2017.
- [31] P. K. Nag, *Power Plant Engineering*, Third Edition, Tata MacGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2008.
- [32] B. S. Lutz, G. R. Holcomb and G. H. Meier, "Determination of the Initiation and Propagation Mechanism of Fireside Corrosion", *Oxidation of Metals*, p. 1-29, 2015.
- [33] R. Viswanathan and W. Bakker, "Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants - Boiler Materials: Part 1", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 10 (1), p. 81-95, 2001.
- [34] L. Shi, Y. Zhang and S. Shih, "The Effect of K₂SO₄ Additive in Na₂SO₄ Deposits on Low Temperature Hot Corrosion of Iron-Aluminum Alloys", *Oxidation of Metals*, 38 (5/6), p. 385-405, 1992.

- [35] Y. Niu, Y. Zhu, H. Tan, S. Hui, Jones J.M. and Y. Liu, "A calculation method of biomass slagging rate based on crystallization theory", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 9 2014.
- [36] Y. S. Li, Y. Niu and M. Spiegel, "High temperature interaction of Al/Si-modified Fe–Cr alloys with KCl", *Corrosion Science*, 49, p. 1799-1815, 2007.
- [37] H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen and L. L. Baxter, "The implication of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers", *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, p. 283-298, 2000.
- [38] I. Obernberger, T. Brunner and G. Bärnthaler, "Chemical properties of solid biofuels - significance and impact", *Biomass and Bioenergy*, 30 (11), p. 973-982, 2006.
- [39] E. Sadeghimeresht, "Ni-Based Coatings for High-Temperature Corrosion Protection." University West, 2018.
- [40] R. A. Antunes and M. C. L. de Oliveira, "Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies", *Corrosion Science*, 76 (0), p. 6-26, Nov.2013.
- [41] R. Bender and M. Schütze, "The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities", *Materials and Corrosion*, 54, p. 567-586, 2003.
- [42] H. J. Grabke, M. Spiegel and A. Zahs, "Role of Alloying Elements and Carbides in the Chlorine-Induced Corrosion of Steels and Alloys", *Materials Research*, 7 (1), p. 89-95, 2004.
- [43] M. J. McNallan, W. W. Liang, S. H. Kim and C. T. Kang, "Acceleration of the High Temperature Oxidation of Metals by Chlorine" in *Proceedings of High Temperature Corrosion, San Diego California, 2-6 March 1981*, Ed. R. A. Rapp, NACE, 1983, p. 316-321.
- [44] J. Pettersson, H. Asteman, J.-E. Svensson and L.-G. Johansson, "KCl Induced Corrosion of a 304-type Austenitic Stainless Steel at 600°C; The Role of Potassium", *Oxidation of Metals*, 64 (1/2), p. 23-41, 2005.
- [45] Y. Shinata, "Accelerated oxidation rate of chromium induced by sodium chloride", *Oxidation of Metals*, 27 (5-6), p. 315-332, 1987.
- [46] E. Sadeghimeresht, L. Reddy, T. Hussain, N. Markocsan and S. Joshi, "Chlorine-induced high temperature corrosion of HVOF-sprayed Ni-based alumina and chromia forming coatings", *Corrosion Science*, 132, p. 170-184, 2018.
- [47] D. A. Berztiss, A. Zahs, A. Schneider, M. Spiegel, H. Viehhaus and H. J. Grabke, "Role of Carbides in the High Temperature Corrosion of Steels in HCl-containing Atmospheres", *Zeitschrift für Metallkunde*, 90 (1), p. 4-12, 1999.
- [48] H. Fujikawa and N. Maruyama, "Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels in the High Chloride-containing Environment", *Materials Science and Engineering A*, 120, p. 301-306, 1989.
- [49] Y. C. Malede, M. Montgomery, K. V. Dahl and J. Hald, "Effect of microstructure on KCl corrosion attack of modified AISI 310 steel", *Materials at High Temperatures*, 35 (1-3), p. 243-254, 2018.

- [50] M. A. Uusitalo, R. Backman, L.-M. Berger, P. M. J. Vuoristo and T. A. Mäntylä, "Oxidation resistance of carbides in chlorine-containing atmospheres", *High Temperature Materials and Processes*, 21 (5), p. 307-319, 2002.
- [51] M. Spiegel, A. Zahs and H. J. Grabke, "Fundamental aspects of chlorine induced corrosion in power plants", *Materials at High Temperatures*, 20 (2), p. 153-159, 2003.
- [52] A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 30 (2), p. 219-230, 2004.
- [53] M. Carlberg, Application of the ChlorOut concept in a waste wood fired CFB boiler, Department of Energy and Technology, Uppsala, 2008.
- [54] M. Schütze, M. Malessa, V. Rohr and T. Weber, "Development of coatings for protection in specific high temperature environments", *Surface and Coatings Technology*, 201, p. 3872-3879, 2006.
- [55] D. Fähsing, "Neuartige Diffusionsschichten zum Oxidationsschutz ferritisch-martensitischer Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären." PhD RWTH Aachen, 2016.
- [56] M. Schütze, M. Schorr, D. Rensch, A. Donchev and J. P. T. Vossen, "The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations", *Materials Research*, 7 (1), p. 111-123, 2004.
- [57] X. Montero, M. Rudolphi and M. C. Galetz, "Long-term exposure of austenitic steels and nickel-based alloys in lignite-biomass co-firing", *Materials and Corrosion*, 2019.
- [58] T. Weber, R. Bender and M. Schütze, "Hochtemperaturkorrosion in chlorhaltiger Verbrennungsatmosphäre - Schutzkonzepte für metallische Werkstoffe" in *Optimierung der Abfallverbrennung 1*, Ed. K. J. Thomé-Kozmiensky, TK Verlag, Neuruppin, 2004, p. 581-598.
- [59] M. C. Galetz, J. T. Bauer, M. Schütze, M. Noguchi, C. Takatoh and H. Cho, "The influence of copper in ash deposits on the corrosion of boiler tube alloys for waste-to-energy plants", *Materials and Corrosion*, 65 (8), p. 778-785, 2014.
- [60] R. Senff-Wollenberg, J.-W. Ansey and F. Reinmöller, "Fünfzehn Jahre Betriebserfahrungen mit der Dickschichtvernickelung" in *Wärmestrommessung an Membranwänden von Dampferzeugern*, Ed. TK Verlag, 2009, p. 501-510.
- [61] P. Gawenda, A. Rahmel, K. Rahts, M. Schorr, U. Schultz and A. Weiser, "Corrosion damage to the conveyor belt of a furnace for the removal of soil from organic chlorine compounds", *Materials and Corrosion*, 48 (3), p. 176-191, 1997.
- [62] F. H. Stott, R. Prescott, P. Elliott and M. H. J. H. Al'Atia, "Assessment of the degradation of metals and alloys in air-2%chlorine at high temperature", *High Temperature Technology*, 6 (3), p. 115-129, 1988.
- [63] X. Zheng and R. A. Rapp, "Chloridation-Oxidation of Nine Commercial High-Temperature Alloys at 800°C", *Oxidation of Metals*, 48 (5/6), p. 553-596, 1997.
- [64] Z.-F. Hu and Z.-G. Yang, "An investigation of the embrittlement in X20CrMoV12.1 power plant steel after long-term service exposure at elevated temperature", *Materials Science and Engineering A*, 383 (2), p. 224-228, 2004.

- [65] ISO 21608: International Standard: Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials, ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), ISO 21608:2012, 2012.
- [66] R. Parkinson, Properties and applications of electroless nickel, Nickel Development Institute, May 2011.
- [67] NACE International Publication - Electroless Nickel Coatings, NACE International Publication, 24089, 1997.
- [68] C. Duret and R. Pichoir, "Protective Coatings for High Temperature Materials: Chemical Vapour Deposition and Pack Cementation Processes" in *Coatings for High Temperature Applications*, Ed. E. Lang, Applied Science Publishers, London, 1983, p. 33-78.
- [69] G. W. Goward, "Protective Coatings for High Temperature Alloys: State of Technology" in *Proceedings of the Symposium on Properties of High-Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects*, New York, Ed. 1976, p.
- [70] R. Mevrel, C. Duret and R. Pichoir, "Pack cementation processes", *Materials Science and Technology*, 2, p. 201-206, 1986.
- [71] D. Schmidt, M. C. Galetz and M. Schütze, "Deposition of Manganese and Cobalt on Ferritic-Martensitic Steels via Pack Cementation Process", *Oxidation of Metals*, 79 (5-6), p. 589-599, 2013.
- [72] Diffusion Alloys Limited, <https://www.diffusion-alloys.com/content/chromising>; 2019.
- [73] M. C. Galetz, X. Montero, M. Mollard, M. Günthner, F. Pedraza and M. Schütze, "The role of combustion synthesis in the formation of slurry aluminization", *Intermetallics*, 44, p. 8-17, 2014.
- [74] J. T. Bauer, M. C. Galetz, X. Montero and M. Schütze, "Weiterentwicklung des Slurryverfahrens", *Konstruktion*, (9), p. IW13-IW15, 2014.
- [75] S. Babat, "Untersuchungen zur Belagsbildung und Charakterisierung der Ascheablagerungen in steinkohlegefeuerten Kraftwerken." Universität Stuttgart, 2016.
- [76] ISO 17224: Corrosion of metals and alloys - Test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by application of a deposit of salt, ash, or other substances, ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), ISO 17224, 2015.
- [77] K. Rahts, M. Schorr, C. Schwalm and M. Schütze, "Water-free Methods of Preparation for the Analysis of Chlorides in the High Temperature Oxidation in Chlorine Containing Atmospheres", *Praktische Metallographie*, 36 (2), p. 86-97, 1999.
- [78] J. R. Nicholls, N. J. Simms and A. Encinas-Oropesa, "Modelling Hot Corrosion in Industrial Gas Turbines", *Materials at High Temperatures*, 24 (3), p. 149-162, 2007.
- [79] X. Montero, M. C. Galetz and M. Schütze, "Innovative heat treatment and novel non-harmful slurries for "in situ" aluminization or Co-deposition of elements on steels for corrosion protection at high temperatures", proceedings of NACE 2014,
- [80] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and P. D. Desai, *Thermal expansion of metallic elements and alloy*, Plenum Publishing Corporation, Y. S. Touloukian, New York, 1970.

- [81] T. M. Meißner, X. Montero, D. Fähsing and M. C. Galetz, "Cr diffusion coatings on a ferritic-martensitic steel for corrosion protection in KCl-rich biomass co-firing environments", *Corrosion Science*, in press, DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108343 2019.
- [82] V. Genova, L. Paglia, F. Marra, C. Bartuli and G. Pulci, "Pure thick nickel coating obtained by electroless plating: Surface characterization and wetting properties", *Surface & Coatings Technology*, 357, p. 595-603, 2019.
- [83] M. Schlesinger, "Electroless deposition of nickel" in *Modern Electroplating*, Ed. M. Schlesinger and M. Paunovic, John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 447-458.
- [84] J. T. Bauer, X. Montero, M. Schütze and M. C. Galetz, "Innovative slurry coating concepts for aluminizing of an austenitic steel in chlorine and sulfur containing atmosphere", *Surface and Coatings Technology*, 285, p. 179-186, 2016.
- [85] M. C. Galetz, Modifizierte Onsite Aluminierung von Stählen mit Randschichtglühmethoden und einem chromat- und halogenaktivatorfreien Slurry, AiF-Schlussbericht, IGF-Nr. 17026 N, 2017.
- [86] M. Kaltschmitt, H. Hartmann and H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Heidelberg Dordrecht London NewYork: Springer, 2009.
- [87] A. Zahs, M. Spiegel and H. J. Grabke, "Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C", *Corrosion Science*, 42 (6), p. 1093-1122, 2000.
- [88] L. Krumm and M. C. Galetz, "Chlorine Attack of Carbon Steel Between 350 and 500 °C and Its Importance Regarding Corrosion in Waste Incineration", *Oxidation of Metals*, 87 (5), p. 757-766, 2017.
- [89] M. S. Pasten, "Korrosionsverhalten von Eisen, einem niedriglegierten Stahl, 9% Cr Stählen, Nickel und einer Ni-Basislegierung unter einer simulierten Müllverbrennungsatmosphäre und Chlorid-Sulfat-Ablagerungen bei erhöhter Temperatur." PhD Universität Dortmund, 2006.
- [90] J. Sumner, A. Encinas-Oropesa, N. J. Simms and J. R. Nicholls, "Type II hot corrosion: Behavior of CMSX-4 and IN738LC as a function of corrosion environment", *Materials and Corrosion*, 65 (2), p. 188-196, 2014.
- [91] M. Schütze, G. T. Schmidt and A. Najj, "Oxidation-related life-time assessment using the new ISO standards ISO 21608:2012 and ISO 26146:2012", *Materials and Corrosion*, 67 (1), p. 13-25, 2016.

8 Projektbezogene Veröffentlichungen

8.1 Vorträge

- T. M. Meißner, D. Fähsing, X. Montero, M. C. Galetz, „*Diffusion Coatings for Corrosion Protection of Nickel-Plated Steels for Biomass Combustion Plants*“, EUROCORR 2016, Prag/Tschechien, 03.-07.09.2017
- T. M. Meißner, D. Fähsing, M. Rudolphi, X. Montero, M. C. Galetz, „*Diffusion Coatings for Corrosion Protection of Ferritic-Martensitic Steels for Co-firing Combustion Plants*“, ICMCTF 2018, San Diego/USA, 23.-27.04.2018
- T. M. Meißner, E. Miller, J. Maier, M. C. Galetz, „*Diffusion Coatings for Corrosion Protection of Ferritic-Martensitic Steels for Co-firing Biomass with Coal*“, Cofiring 8, Kopenhagen/Dänemark, 11.-13.09.2018
- T. M. Meißner, X. Montero, C. Oskay, M. C. Galetz, „*Diffusionsschutzschichten zur Verbesserung der Korrosionseigenschaften bei hohen Temperaturen*“, Oberflächentage 2018, Leipzig/Deutschland, 19.-21.09.2018
- T. M. Meißner, M. C. Galetz, „*Diffusion Coatings for Corrosion Protection of Ferritic-Martensitic Steels for Co-Firing Biomass with Coal*“, Gordon Research Seminar on High Temperature Corrosion 2019, New London/USA, 20.07.2019

8.2 Poster

- Posterpreis der GfKORR 2017: T. Meißner, D. Fähsing, X. Montero, M. C. Galetz, „*Diffusion Coatings for Corrosion Protection of Nickel-Plated Steels for Biomass Combustion Plants*“, GfKORR Jahrestagung 2017, Frankfurt am Main/Deutschland, 07.-08.11.2017
- T.M. Meißner, X. Montero, M.C. Galetz, „*Innovative Diffusion Coatings for the Protection of Ferritic-Martensitic Steels for Use in Biomass Co-Firing Plants: Cr + Ni*“, EFC-Workshop 2018, Frankfurt am Main/Deutschland, 26.-28.09.2018
- T.M. Meißner, X. Montero, M.C. Galetz, „*Innovative Diffusion Coatings for the Protection of Ferritic-Martensitic Steels for Use in Biomass Co-Firing Plants: Cr + Ni*“, Jahrestagung Process-Net Fachgruppen „Abfallbehandlung“ & „Rohstoffe“ 2019, Frankfurt am Main/Deutschland, 18.-19.03.2019
- T.M. Meißner, M.C. Galetz, „*Diffusion Coatings for Corrosion Protection of Ferritic-Martensitic Steels for Co-firing Biomass with Coal*“, Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion 2019, New London/USA, 21.-26.07.2019

8.3 Zeitschriften

- T.M. Meißner, X. Montero, D. Fähsing, M.C. Galetz, „*Cr diffusion coatings on a ferritic-martensitic steel for corrosion protection in KCl-rich biomass co-firing environments*“, Corrosion Science (2019), in press, DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108343.

8.4 Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.