

Ressourcenschonende, feuerfeste Auskleidungsmaterialien für Verbrennungs- und Vergasungsanlagen

P. Gehre¹, C. G. Aneziris¹

Einführung

Die energetische und stoffliche Nutzung von Kohle als Alternative zu Erdöl und Erdgas rückt immer mehr in den Fokus der Forschung. Für Erdöl und Erdgas wird es nach Schätzungen der amerikanischen Energieinformationsbehörde EIA in 40 bis 60 Jahren zu einem gravierenden Versorgungsengpass kommen. Dagegen beträgt die globale Reichweite der heute bekannten Hartkohlenvorkommen Schätzungen zufolge mehr als 125 Jahre, die von Weichbraunkohle sogar mehr als 200 Jahre. Vor allem für Deutschland ergeben sich aus der komplexen Nutzung von Kohle große Potenziale. Die deutschen Kohlevorkommen spielen eine entscheidende Rolle bei der energetischen Grundversorgung des Landes während der schrittweisen Umstellung auf regenerative Energien. Durch die Nutzung heimischer Rohstoffe soll auch die Importabhängigkeit von Erdöl und Erdgas langfristig stark reduziert werden [1]. Heutzutage werden Erdöl oder Erdgas in erster Linie zur Bereitstellung von thermischer Gebrauchsenergie und zur Stromerzeugung genutzt. Aber auch zahlreiche Grundstoffe für die chemische Industrie werden aus diesen beiden Rohstoffen gewonnen.

Die stoffliche Nutzung von Kohle basiert generell auf Vergasungstechnologien. Während des Vergasungsprozesses reagieren Kohle oder Biomasse mit Wasserdampf unter reduzierenden Bedingungen zu Synthesegas (CO/H₂), wobei Temperaturen bis 1600 °C und Drücke bis 50 bar entstehen [2]. Das Synthesegas ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Produkten der chemischen Grundstoffindustrie, z. B. von Methanol, Ammoniak (Haber-Bosch) oder flüssigen Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese). Aber auch die Umwandlung seiner Verbrennungsenergie in Strom ist möglich, wie z. B. in IGCC-Anlagen praktiziert. In diesem Fall wird Strom aus Kohle bei reduzierter NO_x- und CO₂-Emission erzeugt. Daher erlangt die Kohle-Vergasung eine Schlüsselrolle bei der industriellen Erzeugung von CO/H₂-Gas zur komplementären Nutzung in einem Synthesereaktor und im Kraftwerk.

Während eines solchen Prozesses schützt den metallischen Vergasermantel eine feuerfeste Auskleidung, die hohen Temperaturen und Drücken, Temperaturschwankungen, Erosion durch feste Partikel, als Kriechen bezeichneten Verformungen und Bewegungen sowie der Korrosion durch schmelzflüssige alkali- und erdalkalimetallhaltige Schlacken standhalten muss [3, 4]. Die Ausmauerungsmaterialien bestehen derzeit aus chromoxidhaltigen Feuerfest-Steinen, die – abhängig vom Beanspruchungsort – eine Standzeit von drei bis 24 Monaten erreichen [5]. Ein intensives Werkstoffscreening in den 1970er- und 80er-Jahren ergab, dass nur Chromoxidsteine mit hohem Cr₂O₃-Anteil den Angriffen der Prozessatmosphären und Schlacken bei solch hohen Temperaturen standhalten [6-13]. Allerdings besteht – aufgrund zahlreicher ökologischer sowie ökonomischer Aspekte – der Wunsch der Anlagenbetreiber nach alternativen Materialien, die im Idealfall auch Standzeiten von drei Jahren erreichen sollten und nach ihrem Einsatz problemlos entsorgt oder recycelt werden können [14]. Dabei kommen vorrangig bekannte Feuerfestsysteme auf der Basis von Aluminiumoxid (Al₂O₃), Magnesiumoxid (MgO) oder Zirkonoxid (ZrO₂) in Frage. ZrO₂, zum Beispiel, zeigt eine ähnlich hohe chemische Beständigkeit wie Chromoxid, wobei diesem gegenüber allerdings keine Kosteneinsparungen erzielt werden können und noch weitere Untersuchungen nötig sind. Al₂O₃ ist ein weitreichend verfügbarer und auch kostengünstiger Feuerfestwerkstoff, der für seine guten mechanischen Eigenschaften und hohe Resistenz gegenüber Korrosion durch alkalische und saure Medien bekannt ist. Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass Al₂O₃ eine intensive Schlackeninfiltration erleidet und mit den Bestandteilen von Kohleschlacken auch chemisch zu niedrigschmelzenden Verbindungen reagiert, wodurch seine Mikrostruktur zerstört bzw. aufgelöst wird [15]. Die gezielte Verbesserung von Al₂O₃-basierten Feuerfestmaterialien, die erreicht werden muss, um sie zur Auskleidung von Vergasungsanlagen einsetzen zu können, ist jedoch ein vielversprechendes Forschungsfeld. Dabei steht neben der Korrosions- auch die Temperaturwechselbeständigkeit des Materials im Fokus.

Da letztere von einschlägigen Werkstoffeigenschaften – wie Festigkeit, E-Modul, Wärmeleitfähigkeit λ und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α – abhängt, befasste sich Parker mit der Entwicklung von Materialien, die nahezu keine thermische Ausdehnung aufweisen, um thermische Spannungen im Werkstoff zu minimieren, was die Thermoschockbeständigkeit erhöht. Aus dieser Entwicklungsarbeit resultierten feinkörnige Materialien aus dem Al₂TiO₅-ZrTiO₄-ZrO₂-System (ZAT-Verbundwerkstoffe), deren Matrix aus Al₂TiO₅ besteht, in der ZrTiO₄ sowie ZrO₂ verteilt sind [16]. Infolge der Ausbildung von Mikrorissen haben diese Materialien im Temperaturbereich von 24 bis 1000 °C einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $-2 \times 10^{-6}/K$. Kim et al. untersuchten die thermische Ausdehnung von Al₂TiO₅-ZrTiO₄-Materialien mit unterschiedlichem Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂-Verhältnis. Aufgrund der anisotropen Ausdehnung von Al₂TiO₅ wurden beim Aufheizen zunächst entstandene Mikrorisse geschlossen, die sich jedoch beim Abkühlen wieder öffneten. Ein Material, bestehend aus 50 Mol-% ZrTiO₄ und 50 Mol-% Al₂TiO₅, bildet jedoch bei Temperaturen bis 1000 °C noch Mikrorisse, wodurch es einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $0,2 \times 10^{-6}/K$ besitzt [17]. Aneziris et al. beschrieben thermoschockbeständige Wabenkörper aus Al₂O₃ mit TiO₂- und Mg-PSZ-Zusätzen. Einerseits erhöhten sich durch diese die Schwindung und das Kornwachstum von Al₂O₃. Andererseits bildeten sich um die Al₂O₃-Körner herum drei Zonen: eine ZrO₂-reiche, eine TiO₂-reiche und eine Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂-reiche mit Mikrorissen [18]. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Zonen 1 und 2 erhöhte sich die Thermoschock-Beständigkeit der Materialien [19]. Davon ausgehend wurden feinkörnige Al₂O₃-Werkstoffe mit ZrO₂- und TiO₂-Zusätzen entwickelt. Während der Sinterung bei 1600 °C wachsen die Al₂O₃-Körner, wodurch sich ZrO₂ und TiO₂ in den Kornzwischenräumen anreichern und Al₂TiO₅ gebildet wird. Thermoschockversuche mit diesen Materialien – Abschreckung bei 1200 °C in Wasser (25 °C) – verursachten den Zerfall des Al₂TiO₅, wodurch an den Al₂O₃-Korngrenzen Druckspannungen

¹ Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik
Patrick.Gehre@ikgb.tu-freiberg.de
Christos.Aneziris@ikgb.tu-freiberg.de

entstanden, die zu einer Festigkeitssteigerung führten [20]. Aber auch durch die entstandenen Mikrorisse, die diese Materialien aufweisen, wird die Thermochockbeständigkeit erhöht, da die Energie eines sich ausbreitenden Risses, der auf das Mikrorissnetzwerk trifft, bei der Schaffung neuer Mikrorisse oder zur Ausweitung des Rissnetzwerks umgewandelt wird. So ist bei dünnen flammgespritzten Schichten, bestehend aus 85 Gew.-% Al_2O_3 , 5 Gew.-% ZrO_2 und 10 Gew.-% TiO_2 , die ein ausgeprägtes Mikrorissnetzwerk aufweisen, ein Festigkeitsverlust erst ab einer Temperaturdifferenz von 900 K beim Abschrecken des Materials in Wasser zu erkennen [21].

Bezüglich der Übertragung der guten Thermochockeigenschaften feinkörniger AZT-Werkstoffe auf grobkörnige Feuerfestmaterialien sind bislang keine Angaben publiziert. Aus der Gruppe feuerfester Werkstoffe für Vergasungsanlagen untersuchte Bonar einen schmelzgegossenen Stein, bestehend aus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Im Kontakt mit saurer Asche reagierte Al_2O_3 mit dem CaO der Schlacke unter Bildung von CA_6 . Dabei wurde Zirkonoxid in einer Glasphase in den Kornzwischenräumen sowie zwischen den CA_6 -Kristallen nachgewiesen. Eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Al_2O_3 -reichen Materialien trat aber nicht ein [22].

Neuentwickelte, vielversprechende AZT-Feuerfestgießmassen für Vergasungsanlagen können aus AZT-Grob- und -Feinkorn erhalten werden. AZT-Grobkorn ist jedoch nicht kommerziell erhältlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb die Entwicklung von Werkstoffen, bestehend aus groben Al_2O_3 -Körnern mit feinen TiO_2 - und ZrO_2 -Zusätzen in der Matrix, angestrebt. Neben der Temperaturwechselbeständigkeit stand auch die Frage nach einer Wechselwirkung des ZrO_2 bzw. TiO_2 mit Braunkohleschlacke im Fokus – mit dem Anliegen, die geringe Korrosionsbeständigkeit von Al_2O_3 -Steinen gegenüber Kohleschlacken zu erhöhen. Vor diesem Hintergrund wurden die thermomechanischen Eigenschaften, die Temperaturwechselbeständigkeit, der Phasenbestand, der Gefügebau sowie die Beständigkeit gegenüber Braunkohleschlacke ermittelt. Zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit diente der Tiegelttest.

Experimentelle Durchführung

Als repräsentative Proben zur Erforschung des Einflusses von ZrO_2 - und

TiO_2 -Zusätzen auf ein Al_2O_3 -Feuerfestmaterial wurden sowohl eine reine Al_2O_3 -Gießmasse (als Referenzmaterial) als auch vier weitere $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ -Materialien (AZT) mit unterschiedlichen ZrO_2 - und TiO_2 -Gehalten hergestellt. Deren Zusammensetzungen sind in *Tabelle 1* angegeben. In Anlehnung an das Korngrößenverteilungsmodell von Dinger und Funk wurden diese mit einem $q = 0,28$ entwickelt [23]. Dazu wurden Tabulartonerde (T60/64), Reaktivtonerde (CL370), hydratisierbare Tonerde (Alphabond 300, alle Almatis GmbH, Frankfurt, Deutschland), Zirkondioxid (DV1112 MgO-Zirconia, Saint-Gobain ZirPro, Le Pontet, Frankreich) und Titandioxid (TR-HP-2, crenox GmbH, Krefeld, Deutschland) verwendet.

Tabelle 1: Zusammensetzung der entwickelten AZT-Gießmassen

Zusammensetzung (Gew.-%)	A1650	AZT	AZ5.0	AT5.0	AT2.5
Tabulartonerde	88,0	78,0	83,0	83,0	85,5
Reaktivtonerde	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
hydratisierbare Tonerde	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Zirkondioxid	–	5,0	5,0	–	–
Titandioxid	–	5,0	–	5,0	2,5
Additive	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	5,3	4,6	4,9	4,8	4,7

Probe A1650 – ein reiner Al_2O_3 -Versatz – diente als Referenz. Die Bezeichnung AZT-Material resultiert aus den Buchstaben A für die Al_2O_3 -Hauptkomponente, Z für ZrO_2 bzw. T für TiO_2 . Versatz-AZT enthält neben Al_2O_3 jeweils 5 Gew.-% Zirkondioxid und Titandioxid. Das ZrO_2 wurde teilstabilisiert (MgO-Zusatz) eingesetzt, um den bekannten Modifikationswechsel von der monoklinen zur tetragonalen Kristallstruktur während der Sinterung zu höheren hin Temperaturen zu verschieben. So wird der sonst resultierende Volumensprung verhindert und folglich eine Rissbildung in den Probekörpern vermieden.

Nach Einwaage wurden die einzelnen trockenen Ausgangsstoffkomponenten mit den Additiven für fünf Minuten in einem Zwangsmischer (Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH, Berlin) behandelt. Anschließend wurde allmählich bei laufendem Rührer die spezifische Wassermenge zugegeben, wonach sich in allen Fällen (spätestens nach sieben Minuten

weiterer Mischzeit) eine selbstfließende Masse ausbildete. Diese ließ sich in eingölte Metallformen gießen, die wir verwendeten, um prismenförmige Probekörper der Abmessung $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ zu erhalten. Nach einer Abbindezeit von etwa 24 h erfolgte die Entformung der Probekörper. Der Trocknung der gegossenen und entformten Probekörper über 24 h bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank schloss sich die Sinterung an. Für die Sinterung wurde eine Aufheizrate von 2 K/min bis auf $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ Sintertemperatur gewählt, die über fünf Stunden konstant gehalten wurde. Anschließend wurde die Probe mit einer Rate von nur 3 K/min bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, um Thermospannungen durch zu schnelles Abkühlen im hohen Temperaturbereich zu minimieren. Die weitere Abkühlung bis auf Raumtemperatur zur Probenentnahme aus dem Ofen geschah ohne Regelung.

Nach der Sinterung wurde die Schwindung der Körper gemessen. Die offene Porosität, d. h. die Gesamtheit der von außen zugänglichen Poren, wurde an Probenbruchstücken nach DIN EN 993-1, dem sog. Archimedes-Prinzip, per Sättigung mit Flüssigkeit ermittelt, und die 3-Punkt-Biegefestigkeit der Probestäbe an einer Universalprüfmaschine TT 2420 (TIRA GmbH, Schalkau) mit einem Auflagerabstand von 125 mm nach DIN EN 993-6 bestimmt. Die Ermittlung der Heißbiegefestigkeit (HBF) erfolgte in Anlehnung an DIN EN 993-7 bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die Bewertung der Temperaturwechselbeständigkeit beim Abschrecken mit Druckluft, die in Anlehnung an DIN EN 993-11 vorgenommen wurde, sind die Probekörper für 30 Minuten in einen Ofen gelegt worden, der auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizt war, um ein vollständiges Durchwärmen zu gewährleisten. Nach Herausnahme der Proben wurden diese mit überströmender Druckluft (1 bar) fünf Minuten lang abgekühlt.

Nach Trocknung der Probekörper (zwei Stunden bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank) wurde die Biegefestigkeit der Stäbe nach DIN EN 993-6 ermittelt. Der jeweilige Unterschied zur Ausgangsfestigkeit wurde als Maß für die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) der Materialien gewählt. Je geringer der Festigkeitsabfall nach dem Thermochock ausfällt, desto höher ist die TWB der Proben. Zur Bestimmung der enthaltenen Phasen wurden Bruchstücke der Probekörper in einer Schwingmühle zu Pulvern mit einer maximalen Korngröße von $63 \mu\text{m}$ aufgemahlen und anschließend

mittels Röntgenbeugung (XRD) in einem Röntgendiffraktometer der Firma PHILIPS mittels CuK_α -Strahlung analysiert. Das Gefüge wurde mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Zur Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit wurde der Tiegeltest nach CEN/TS 15418 durchgeführt, wobei jeweils 30 g saure, intermediäre bzw. basische Braunkohleasche (Filteraschen, RWE AG, Essen) mit der Zusammensetzung gemäß *Tabelle 2* in einen Tiegel der Abmessungen 80 (Länge) × 80 (Breite) × 60 (Höhe) mm³ mit einer zylindrischen Aussparung eines Durchmessers von 40 mm und einer Höhe von 30 mm eingefüllt und anschließend bei 1450 °C für drei Stunden unter vergasungsprozess-ähnlicher CO-Atmosphäre ausgelagert wurden. Nach dem Abkühlen wurde der Probetiegel zersägt, um die von der Korrosion hervorgerufene Schädigung zu bewerten.

Tabelle 2: Zusammensetzung der verwendeten Braunkohlefilteraschen (XFA-Analyse)

Element	Anteil in der Asche (Gew.-%)		
	sauer	intermediär	basisch
O	42,45	40,34	40,47
Si	18,79	17,70	12,55
Al	9,74	1,38	2,86
Ca	6,74	22,19	23,80
Fe	5,01	8,80	5,65
C	4,31	2,73	0,50
Na	3,80	0,46	2,97
Mg	3,14	2,58	4,70
K	2,81	0,13	0,59
S	2,05	2,87	4,81
Ti	0,54	0,11	0,29
Spurenelemente	0,62	0,71	0,81

Ergebnisse und Auswertung Mechanische Eigenschaften

In *Tabelle 3* sind die Schwindung (S), die offene Porosität (OP) und die 3-Punkt-Biegefestigkeit (BF) der AZT-Werkstoffe sowie von Al_2O_3 als Referenzmaterial nach Sinterung bei 1650 °C angegeben. Die offene Porosität (OP) bietet ein Kriterium bezüglich der Schlackeeinfiltration. Um die Infiltration - und somit auch die Korrosion - so gering wie möglich halten zu können, sollte die OP von chromoxidfreien Auskleidungsmaterialien für Vergasungsanlagen zwischen 15 und 18 % liegen [14]. Infolge der relativ hohen Sintertemperatur können bereits Anteile der durch die Gießformgebung erzeugten Porosität wieder verschlossen werden, so

dass alle AZT-Materialien eine geringe offene Porosität zwischen lediglich 14 und 16 % aufweisen. Dabei zeigt reines Al_2O_3 den niedrigsten Wert; als Konsequenz der Zugabe von TiO_2 bzw. TiO_2 plus ZrO_2 wird die offene Porosität nur leicht erhöht. Die Zumischung von 5 Gew.-% ZrO_2 bewirkt hingegen eine deutlichere Erhöhung der Porosität.

Tabelle 3: Offene Porosität (OP), Schwindung (S) und 3-Punkt-Biegefestigkeit (BF) der ausgewählten AZT-Gießmassen

	A1650	AZT	AZ5.0	AT5.0	AT2.5
OP (%)	14,2	14,6	15,8	14,6	14,9
S (%)	0,6	1,6	0,5	1,7	0,9
BF (MPa)	32,3	4,5	25,5	10,7	27,0

Außer der optimalen Porosität müssen Auskleidungsmaterialien für Vergasungsanlagen auch eine so hohe Mindestfestigkeit aufweisen, dass sie dem auftretenden Druck - vor allem aus dem Eigengewicht der Ausmauerung resultierend - standhalten können. Erfahrungen haben gezeigt, dass ihre Biegefestigkeit über 20 MPa betragen sollte [14]. Reines Al_2O_3 hat mit etwa 32 MPa den höchsten Festigkeitswert dieser Proben. Wird ZrO_2 als Komponente zu grobem Al_2O_3 beigegeben, sinkt die Festigkeit der Probe (AZ5.0) auf 25,5 MPa. Auch TiO_2 wirkt festigkeitssenkend, wobei der Effekt jedoch deutlich von der zugegebenen TiO_2 -Menge abhängt. Ein TiO_2 -Gehalt von 2,5 Gew.-% (Probe AT2.5) bewirkt einen nur relativ geringen Festigkeitsabfall, wohingegen 5 Gew.-% TiO_2 (Probe AT5.0) die Festigkeit auf nur noch ein Drittel (10,7 MPa) des für Al_2O_3 charakteristischen Werts absenken. Diese geringe Festigkeit kann grenzwertig für einen Einsatz in Vergasungsanlagen sein. Noch deutlicher fällt der Einfluss beider Komponenten auf die Festigkeit von Al_2O_3 aus: Zugabe von jeweils 5 Gew.-% TiO_2 und ZrO_2 (Probe AZT) zu Al_2O_3 erniedrigt nach der Sinterung die Biegefestigkeit auf lediglich noch 4,5 MPa.

Hochtemperatureigenschaften

In *Tabelle 4* sind die bei 1400 °C gemessenen Daten für die Heißbiegefestigkeit und - als Maß für die Thermoschockbeständigkeit - die Restfestigkeit nach Abschreckung mit Druckluft von 800 °C aufgelistet. Al_2O_3 besitzt - im Vergleich zum Zustand bei Raumtemperatur - bei 1400 °C nur noch etwa 50 % seiner Festigkeit. Ein Heißbiegefestigkeitswert von 18 MPa ist für das Material allerdings

ausreichend hoch, um den mechanischen Beanspruchungen während des Vergasungsprozesses standzuhalten. Durch Zugabe von 5 Gew.-% feinkörnigem ZrO_2 zu Al_2O_3 (Probe AZ5.0) kann die Heißbiegefestigkeit deutlich gesteigert werden - auf ca. 23 MPa bei 1400 °C. In Bezug auf die Ausgangsfestigkeit ist bei Probe AZ5.0 somit bis hin zu 1400 °C fast kein Festigkeitsverlust zu beobachten. Die TiO_2 -haltigen AZT-Proben haben hingegen nur sehr geringe Heißbiegefestigkeiten, was für deren Einsatz als Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen kritisch sein könnte.

Tabelle 4: Heißbiegefestigkeit (HBF) und Restfestigkeit (absolut und prozentual zur Ausgangsfestigkeit) nach Thermoschock (TS) der AZT-Materialien

	A1650	AZT	AZ5.0	AT5.0	AT2.5
HBF (MPa)	18,0	3,9	23,3	3,4	2,8
TS (MPa)	22,8 (71 %)	3,2 (82 %)	21,5 (84 %)	10,0 (93 %)	21,9 (81 %)

Bei der Thermoschockbeständigkeit ergibt sich ein anderes Bild. Während Al_2O_3 nach der Abschreckung mit Druckluft von 800 °C herab einen Festigkeitsverlust von 30 % auf 22,8 MPa erfährt, besitzen die AZT-Materialien überwiegend eine sehr gute Thermoschockresistenz. Für die Proben AT2.5 und AZ5.0 resultieren nach einem Festigkeitsverlust von 19 bzw. 16 % mit etwa 22 MPa die höchsten Restfestigkeiten aller AZT-Werkstoffe und somit - trotz geringerer Ausgangsfestigkeiten - ähnliche Werte wie für Al_2O_3 . Eine Erhöhung des TiO_2 -Gehalts auf 5 Gew.-% bewirkt eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit der Probe AT5.0, verbunden mit einem Festigkeitsverlust von nur 7 %. Jedoch liegt dann der absolute Festigkeitswert unter dem der Probe mit 2,5 Gew.-% TiO_2 , d. h. durch die Zugabe von geringen Mengen an TiO_2 bzw. ZrO_2 kann die Thermoschockbeständigkeit von Al_2O_3 erhöht werden, wobei im Falle der TiO_2 -Zugabe die damit verbundenen Festigkeitsverluste geringer sind. Die Kombination beider Zusätze in Probe AZT ist zwar ebenfalls mit nur geringen Festigkeitsverlusten von etwa 18 % verbunden, jedoch ergeben sich aufgrund der schon niedrigen Ausgangsfestigkeitswerte auch die geringsten Restfestigkeiten aller AZT-Proben nach dem Thermoschock. Näheren Aufschluss über die Ursachen dafür sollte die Analyse des Phasenbestands bzw. des Gefüges erbringen.

Phasenbestand nach Sinterung (XRD-Analyse)

In *Tabelle 5* sind die mittels XRD-Methode analysierten Hauptphasen der hergestellten AZT-Proben nach Sinterung bei 1650 °C aufgelistet, wobei zur Abschätzung der zu verzeichnenden Konzentration die Rietveld-Methode genutzt worden ist. Probe A1650 besteht überwiegend aus Korund sowie einer geringen Menge an β -Tonerde. In Probe AZT, die Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 enthält, ist vor allem erzeugtes Al_2TiO_5 nachweisbar. Weitere Anteile an TiO_2 reagieren mit ZrO_2 zu $Zr_5Ti_7O_{24}$. Aufgrund der dominierenden Reaktion von TiO_2 mit Al_2O_3 zu Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5) resultieren jedoch nur geringe Anteile an Zirkoniumtitanat, bis das gesamte eingebrachte TiO_2 für Reaktionen umgesetzt ist. Aus diesem Grund verbleiben in der Probe AZT ebenfalls nur noch etwa 3 % monoklines ZrO_2 , wobei MgO-teilstabilisiertes ZrO_2 als Ausgangsstoff eingesetzt wurde.

Tabelle 5: Nach Sinterung enthaltene Hauptphasen

Probe	Hauptphasen (%)
A1650	α - Al_2O_3 (99), β - Al_2O_3 (1)
AZT	α - Al_2O_3 (92), Al_2TiO_5 (4), ZrO_2 (3), $NaTi_2Al_5O_{12}$ (1)
AZ5.0	α - Al_2O_3 (94), ZrO_2 (5), β - Al_2O_3 (1)
AT5.0	α - Al_2O_3 (94), $NaTi_2Al_5O_{12}$ (3), Al_2TiO_5 (3)
AT2.5	α - Al_2O_3 (97), $NaTi_2Al_5O_{12}$ (2), Al_2TiO_5

Da ZrO_2 nicht mit Al_2O_3 reagiert, besteht Probe AZ5.0 nach Sinterung aus den Phasen Korund und ZrO_2 , das wiederum in der monoklinen Modifikation vorliegt. Probe AT5.0, die aus Al_2O_3 und TiO_2 besteht, enthält einen hohen Anteil an Korund sowie zusätzlich Aluminiumtitanat wie auch $NaTi_2Al_5O_{12}$. Entweder hat das Aluminiumtitanat mit Na_2O oder haben Al_2O_3 und TiO_2 mit Na_2O zu $NaTi_2Al_5O_{12}$ reagiert [24]. Aufschluss über die Entstehung dieser Phase könnte eine Gefügeaufnahme im REM liefern. Als Na_2O -Quelle kommt nur eine herstellungsbedingte Verunreinigung der Ausgangsrohstoffe in Frage. Da auch die Probe AT2.5 mit 2,5 % TiO_2 neben einer geringen Konzentration an Al_2TiO_5 die Phase $NaTi_2Al_5O_{12}$ enthält, scheint die Bildungsreaktion von $NaTi_2Al_5O_{12}$ solange abzulaufen, bis der gesamte Na_2O -Gehalt aufgebraucht ist. Ein eventueller Rest-Anteil von TiO_2 wurde mittels XRD-Methode in den Proben nicht gefunden. Neben Korund liegen demnach in den entwickelten AZT-Materialien ZrO_2 ,

Al_2TiO_5 sowie $NaTi_2Al_5O_{12}$ vor. Diese Phasen können maßgeblich die Korrosionsbeständigkeit von Al_2O_3 beeinflussen.

Gefügeanalyse mittels REM

Eine Analyse des Gefüges kann häufig Aufschluss über die Ursachen von Unterschieden bei den mechanischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe geben. Die REM-Aufnahme der Probe AZT (*Abb. 1*) belegt, dass diese ein inhomogenes Gefüge mit groben und feinen Al_2O_3 -Körnern besitzt. Zwischen diesen (dunkelgrau dargestellt) sind unterschiedliche Bereiche zu erkennen, die unregelmäßig verteilt vorliegen (*Abb. 1b*). Dabei handelt es sich um ZrO_2 (weiß) sowie Al_2TiO_5 (hellgrau).

Bei höherer Vergrößerung sind zusätzlich nadel- bzw. stängelförmige Kristallformen erkennbar, die aus der Al_2TiO_5 -Phase heraus sowie zwischen den Al_2O_3 -Körnern

wachsen (*Abb. 2a*). Anhand einer EDS-Analyse konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei diesen Kristallen um $NaTi_2Al_5O_{12}$ handelt, das demnach aus der Al_2TiO_5 -Phase hervorgeht (*Abb. 2b*).

Im Unterschied zur Probe AZT ist das Gefüge der Probe AZ5.0 deutlich homogener und auch feinkörniger, wobei Bereiche mit hohem sowie solche mit geringem ZrO_2 -Anteil zu erkennen sind (*Abb. 3a*). Die Korngröße der meisten ZrO_2 -Körner liegt deutlich unterhalb derer des ZrO_2 in der AZT-Probe, das eine solche von etwa 50 μm aufweist. Mit dem Vorliegen eines derart feinkörnigen und homogenen Gefüges lässt sich die hohe Festigkeit der Probe AZ5.0 erklären.

Abb. 4 zeigt eine REM-Aufnahme des Gefüges der Probe AT5.0, das eine Vielzahl feiner Poren erkennen lässt. Es liegen grobe (50 μm) und feine Al_2O_3 -Körner vor, zwischen denen Al_2TiO_5 bzw. $NaTi_2Al_5O_{12}$

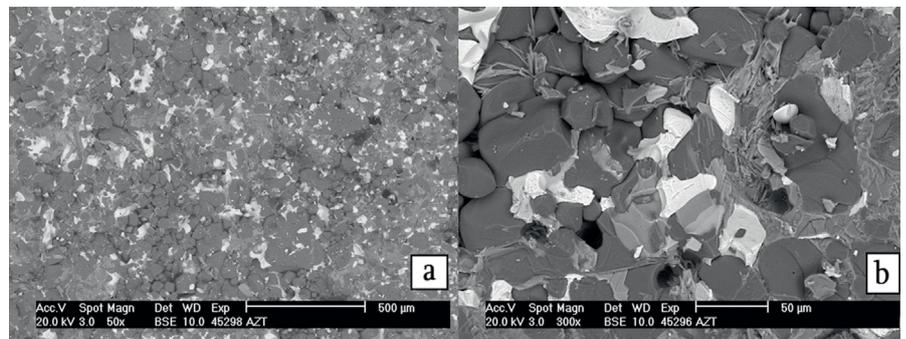


Abb. 1: REM-Aufnahme des Gefüges der Probe AZT

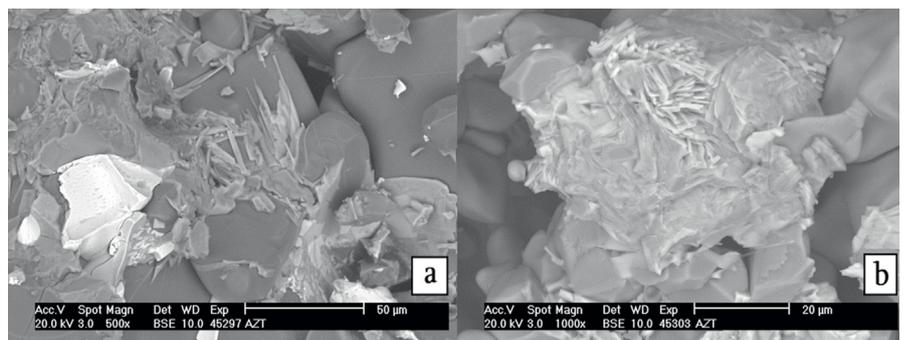


Bild 2: REM-Aufnahme von $NaTi_2Al_5O_{12}$ -Nadeln im Gefüge der Probe AZT

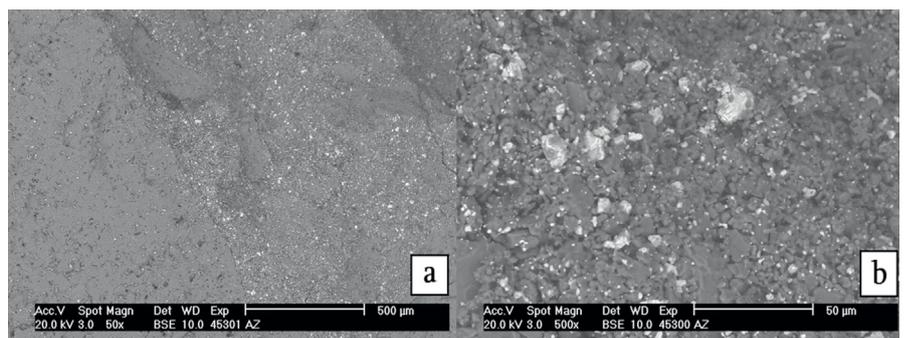


Abb. 3: REM-Aufnahme des Gefüges der Probe AZ5.0

ungleichmäßig verteilt sind. Auffällig sind auch die teilweise recht großen Abstände zwischen den Al_2O_3 -Körnern, die bereits bei der Probe AZT zu beobachten waren. Diese könnten durch die Bildung der $\text{NaTi}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Nadeln verursacht worden sein, die zwischen die Körner hineingewachsen sind. Das dadurch lockere Gefüge liefert eine Erklärung für die niedrigen Festigkeitswerte.

Das Gefüge der Probe AT2.5 ähnelt dem der Probe AT5.0, wobei teilweise auch homogenere Bereiche mit großen Al_2O_3 -Teilchen mit Korngrößen von etwa 250 μm zu erkennen sind. Die REM-Aufnahme der Probe AT2.5 (Abb. 5), bei der auch ein EDS-Mapping mit den Elementen Al, Ti, Na und O durchgeführt wurde, verdeutlicht die Bildung der $\text{NaTi}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Phase aus Al_2TiO_5 . Die hellgrau dargestellte Phase ist Al_2TiO_5 - zusätzlich sind beim Al_2TiO_5 Natriumionen nachweisbar, die die Ausbildung der nadelförmigen Kristallit-Morphologie bedingen.

Die AZT-Materialien offenbaren in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung beim Vergleich der für sie erzielten Gefügeanalyse-Ergebnisse deutliche Unterschiede, die sich in den Materialeigenschaften widerspiegeln. Enthält die Probe neben Al_2O_3 nur ZrO_2 , so bildet sich ein feinkörniges, homogenes Gefüge mit hoher Festigkeit aus. Die relativ große offene Porosität der Probe AZ5.0 resultiert daraus, dass die beiden Ausgangskomponenten chemisch nicht miteinander reagieren. Wird hingegen anstelle von ZrO_2 Titandioxid in das Al_2O_3 -Gefüge eingebracht, so sind porösere, inhomogenere Strukturen sowie größere Abstände zwischen den Al_2O_3 -Körnern typisch. Dabei bedingt ein höherer TiO_2 -Gehalt aufgrund der Bildung von $\text{NaTi}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Nadeln auch eine größere Inhomogenität des Gefüges, was zu einer Verminderung der Festigkeit führt. Negative Auswirkungen auf die offene Porosität sind jedoch nicht zu konstatieren. Die Probe AZT, in der sich

ZrO_2 , TiO_2 und Al_2O_3 befinden, besitzt die niedrigste Festigkeit. Ein signifikanter Unterschied zu den Gefügen der anderen Probekörper besteht dabei vor allem in den deutlich größeren ZrO_2 -Korngrößen. Eine Erhöhung der Porosität ist aber auch bei dieser Probe nicht zu registrieren. Demnach scheinen vor allem hohe TiO_2 -Gehalte die Mikrostruktur von Al_2O_3 aufzuweiten und deren Zusammenhalt zu schwächen. Dabei geraten die Al_2O_3 -Körner jedoch unter Druckspannung, was die Thermochockbeständigkeit erhöht. Die offene Porosität der AZT-Materialprobe bleibt nach deren Sinterung jedoch hinreichend niedrig, um eine Schlackeeinfiltration zu verhindern.

Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber Kohleschlacken

Um den Einfluss der ZrO_2 - und TiO_2 -Zusätze auf die Korrosionsbeständigkeit von Al_2O_3 zu erfassen, wurden Korrosionstests an Tiegeln, die aus den neuentwickelten AZT-Materialien hergestellt worden waren, mit *saurer*, *intermediärer* und *basischer* Kohleasche als Korrosionsmedium durchgeführt. Abb. 6 zeigt die Wechselwirkung von Al_2O_3 -Tiegeln der Probe A1650 mit *saurer*, *intermediärer* und *basischer* Kohleasche. In jedem Fall dringt jeweils die gesamte Schlackemenge in die Al_2O_3 -Tiegel ein. Die *intermediäre* Schlacke verursacht die größten Schädigungen, wobei eine starke Rissbildung im infiltrierten Bereich sowie eine Auflösung der Tiegelmatrix zu beobachten sind. Die Infiltration der Tiegel durch *saurer* oder *basische* Schlacke führt ebenfalls zu Rissbildung und Auflösung der Tiegelmatrix. Im Kontakt mit *basischer* Schlacke kommt es zu einer zusätzlichen schädigenden chemischen Wechselwirkung mit dem Tiegelmaterial.

In Abb. 7 sind die Tiegel aus Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Materialien nach dem Test bei 1450 °C für 3 h in CO -Atmosphäre mit *intermediärer* Braunkohleasche als Korrosionsmedium dargestellt. Die Schlacke ist jeweils komplett in alle Tiegel eingedrungen und hat bei den Proben AZ5.0 und AZT sowie besonders in der Probe AT5.0 eine starke Rissbildung verursacht. Im Gegensatz dazu ist bei der Probe AT2.5 mit 2,5 Gew.-% TiO_2 - trotz Infiltration - makroskopisch keine chemische Wechselwirkung mit der Schlacke (Materialschädigung) zu erkennen.

Das Material von Probe AT2.5 kommt daher potenziell als Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen in Betracht, in

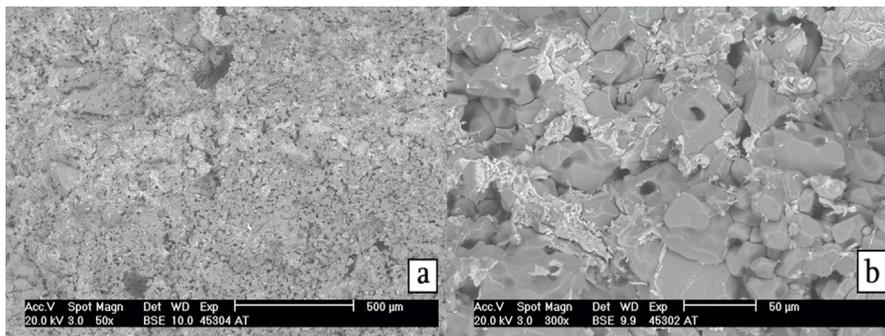


Abb. 4: REM-Aufnahme des Gefüges der Probe AT5.0

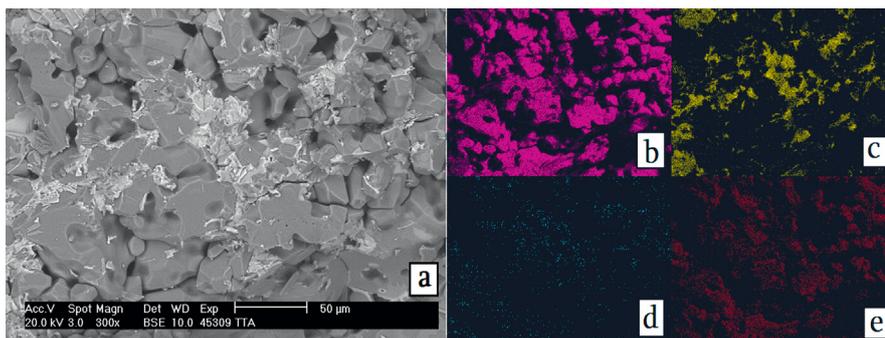


Abb. 5: REM-Aufnahme der Probe AT2.5 (a) sowie zugehöriges EDS-Mapping der Elemente Al (b), Ti (c), Na (d) und O (e)

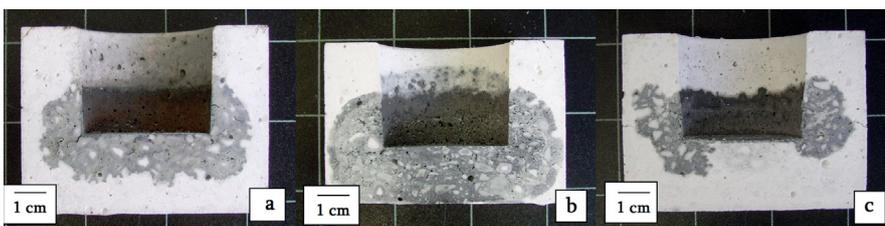


Abb. 6: Al_2O_3 -Tiegel der Zusammensetzung A1650 nach den Korrosionstests bei 1450 °C für 3 h in CO -Atmosphäre mit *saurer* (a), *intermediärer* (b) und *basischer* Braunkohleasche (c)

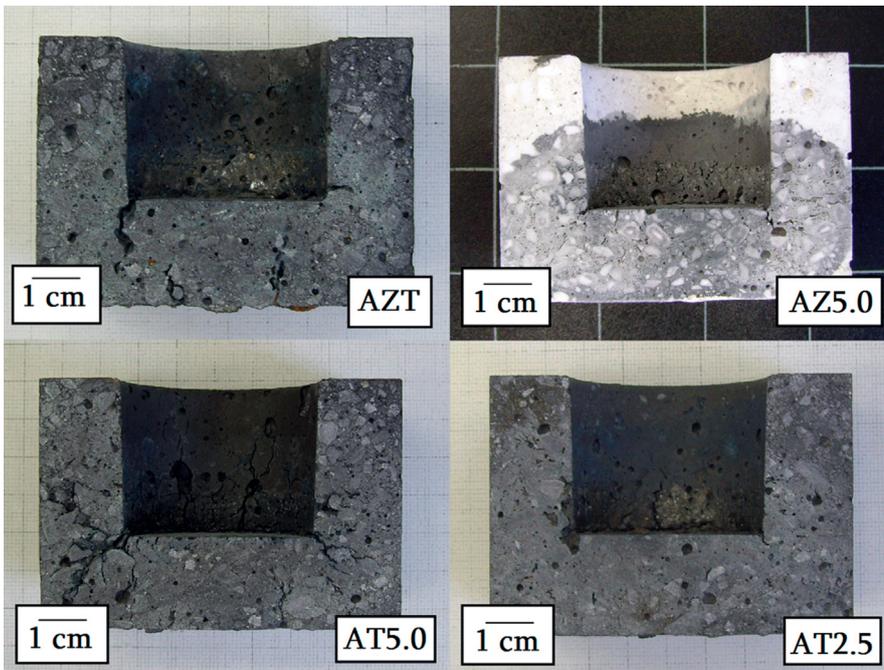


Abb. 7: Wechselwirkung der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ -Materialien mit *intermediärer* Braunkohleschle nach dem Tiegeltest für 3 h bei 1450 °C in CO-Atmosphäre

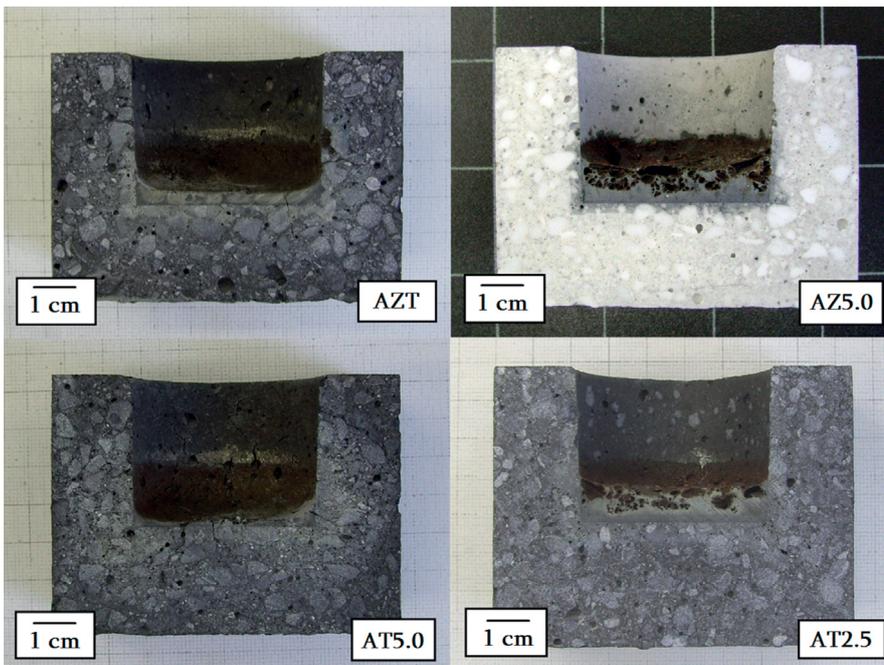


Abb. 8: Wechselwirkung der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ -Werkstoffe mit *saure* Braunkohleschle nach dem Tiegeltest für 3 h bei 1450 °C in CO-Atmosphäre

denen besonders korrosive intermediäre Schlacken mit niedrigen Eutektika auftreten. Allerdings sollte vorher noch der Einfluss von Temperaturschwankungen auf die mit Schlacke infiltrierte Bereiche des Materials untersucht werden, da die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten möglicherweise ein Abplatzen („Spalling“) verursachen können.

Abb. 8 demonstriert die Veränderungen der Tiegel aus Al_2O_3 -Materialien mit ZrO_2 - und TiO_2 -Zusätzen nach einem

Korrosionstest mit *saure* Braunkohleschle bei 1450 °C für 3 h in CO-Atmosphäre. Im Vergleich zu den Korrosionstests mit *intermediärer* zeigen die Tiegel eine deutlich geringere Infiltration durch *saure* Schlacke, d. h. die Infiltrationsneigung der Aschen hängt von ihrem Säure/Base-Charakter ab. Die Probe AT5.0 weist die geringste Rest-Menge an Schlacke im Tiegel auf; sie wird demnach am stärksten infiltrierte. Außerdem erleidet das Tiegelmaterial AT5.0 eine Rissbildung – ausgehend

von der Schlacke-Tiegel-Grenzschicht. Die Probetiegel AZT und AZ5.0 zeigen nur eine geringere Schlackeinfiltration mit Eindringtiefen von etwa 2 mm. Makroskopisch ist keine Rissbildung zu erkennen. Durch die Zugabe von 2,5 Gew.-% TiO_2 kann die Korrosionsbeständigkeit von Al_2O_3 gegenüber *saure* Kohleschle ebenfalls erheblich verbessert werden. Am betreffenden Tiegelmaterial war makroskopisch keine Schlackeinfiltration zu beobachten. In Tiegelmaterial-Nähe scheint sich die Schlackenbeschaffenheit zu verändern, erkennbar an einer Graufärbung. Dies ist ein Hinweis auf eine mögliche Wechselwirkung des TiO_2 mit der Schlacke, wodurch sich deren chemische Reaktivität verändert und die Infiltrationsneigung verringert wird. Der Grad der Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ist allerdings auch vom TiO_2 -Gehalt abhängig; mit steigendem TiO_2 -Gehalt erreicht er ein Maximum.

Ausgehend von den erhaltenen Versuchsergebnissen kann die im Vergleich zu Al_2O_3 höhere Korrosionsbeständigkeit der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ -Materialien gegenüber Kohleschlacken mit ihrer spezifischen Mikrostruktur und als Folge von Wechselwirkungen des ZrO_2 - und TiO_2 -haltigen Al_2O_3 -Gefüges mit den Aschenkomponenten erklärt werden. Hierdurch wird die Schlackeinfiltration verlangsamt oder sogar gestoppt. Zur detaillierten Klärung dieser potenziellen Effekte wurde die Schlacke/Tiegel-Grenzschicht bzw. der Infiltrationsbereich ausgewählter Proben im REM analysiert.

Abb. 9 zeigt die Region Schlacke/Tiegel-Übergang der Probe AZ5.0 bei verschiedenen Vergrößerungen. In der Matrix sind sehr gut die groben Al_2O_3 -Körner sowie gleichmäßig verteilte ZrO_2 -Partikel erkennbar, Abb. 9b. Ein Teil der Schlacke dringt in das Tiegel-Material ein und greift es an, Abb. 9b. Dabei werden teilweise Bestandteile des Tiegelmaterials herausgelöst, da ZrO_2 auch in Tiegelmaterialnähe in der Schlacke gefunden wird. Die Infiltration durch Schlacke wird jedoch im Progress des Korrosionstests stark verlangsamt oder gar gestoppt, so dass während des Abkühlens des Tiegeltestmaterials die Schlacke im Tiegel erstarrt. Dabei bilden sich charakteristische Kristallformen in der Schlacke aus.

In Abb. 9 ist eine dünne graue Schicht auf dem Tiegelmaterial auffällig, die kaum ZrO_2 enthält. EDS-Punktanalysen dieser Schicht haben ergeben, dass die Reaktionsschicht eine Dicke von etwa 20 μm

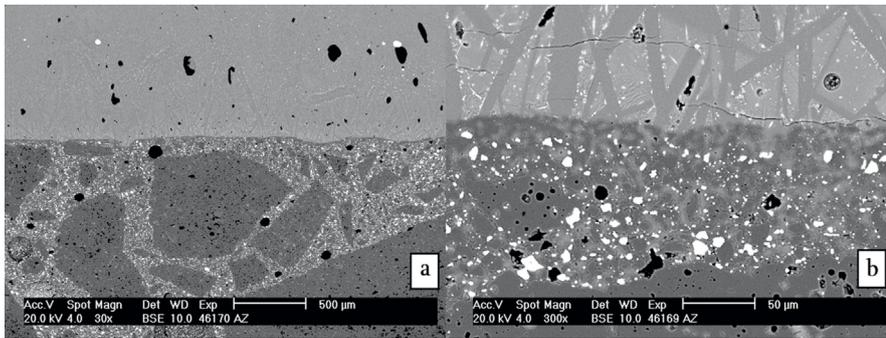


Abb. 9: Schlacke-Tiegel-Übergang der Probe AZ5.0 bei 30-facher (a) sowie 300-facher Vergrößerung (b)

aufweist, zu je gleichen Teilen aus MgO und Al_2O_3 , d.h. aus Magnesium-Aluminium-Spinell, besteht. Unterhalb dieser Spinell-Schicht, die sich in situ während des Korrosionstests bildet, liegt die Al_2O_3 -Matrix, Abb. 10.

Wie Abb. 11 belegt, wird auch in der Region des Schlacke/Tiegelmaterial-Übergangs der Probe AT2.5 (bei höherer Vergrößerung gut zu erkennen) wie bereits in Probe AZ5.0 eine schützende Spinell-Schicht auf dem Tiegelmaterial gebildet. Das Ausmaß von Infiltration bzw. Auflösung durch Schlacke ist jedoch deutlich geringer, da z. B. kein TiO_2 in der Schlacke nachweisbar ist. Demnach scheint sich die Spinell-Schicht – je nach Materialzusammensetzung – unterschiedlich schnell auszubilden. Eine möglichst frühzeitig formierte Schutzschicht dämpft die Infiltration besser.

Bemerkenswert erscheint jedoch, dass die In-situ-Bildung der Spinellschicht aus Tiegel- Al_2O_3 und MgO der Schlacke beim Test des reinen Al_2O_3 -Tiegelmaterials (A1650) nicht auftrat. Eine Erklärung dafür könnten Einflüsse einzelner Komponenten auf die Geschwindigkeit der Spinellbildung geben; möglicherweise wirken bestimmte Komponenten aktivierend. Beispielsweise ist die fördernde Wirkung von SiO_2 , aber auch von LiF , CaF_2 und Cr_2O_3 , auf die In-situ-Spinell-Bildung bereits hinreichend bekannt [25–28]. Samanta et al. fanden in ihren Untersuchungen auch einen stimulierenden Einfluss von TiO_2 : Nach Zugabe von Titandioxid erhöhte sich der Gehalt an gebildetem Spinell in einer Alumina-Magnesia-Gießmasse deutlich. Die größte Konzentration an Spinell resultierte bei einer TiO_2 -Zugabe von 4,3 bis 8,7 Gew.-%. Eine fördernde Wirkung von ZrO_2 auf die Spinell-Bildung ist bislang nicht dokumentiert. Knauss und Gruver haben Al_2O_3 - ZrO_2 -Körner zu einem Magnesia-Spinell-Stein zugegeben. Das Zirkonoxid reagierte dabei mit CaO in der Probe unter Bildung von $CaZrO_3$, wodurch sich

die Korrosionsbeständigkeit des Spinells gegenüber Calciumsilikaten erhöhte [29]. $CaZrO_3$ war in unseren Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Probekörpern jedoch nicht nachweisbar.

Die Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Tiegelmaterialien zeigen nach dem Korrosionstest bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h in CO -Atmosphäre mit basischer Braunkohleasche ein von den anderen Proben abweichendes Korrosionsergebnis. Die Proben AZ5.0, AT5.0 und AT2.5 wurden jeweils von der gesamten

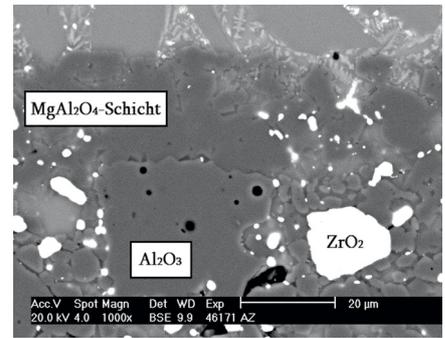


Abb. 10: Spinell-Reaktionsschicht zwischen dem AZ5.0-Tiegelmaterial und der Schlacke

basischen Schlacke infiltriert. Die Infiltration des AZ5.0-Tiegels fand vorwiegend über jene Seite statt, an der sich offenbar eine Schwachstelle – große Pore oder Riss (entstanden bei der Gießformgebung) – befand. Demnach wird während des Korrosionsversuchs mit basischer Schlacke keine schützende Spinell-Schicht erzeugt, obwohl diese sogar einen höheren MgO -Anteil als die saure Schlacke aufweist.

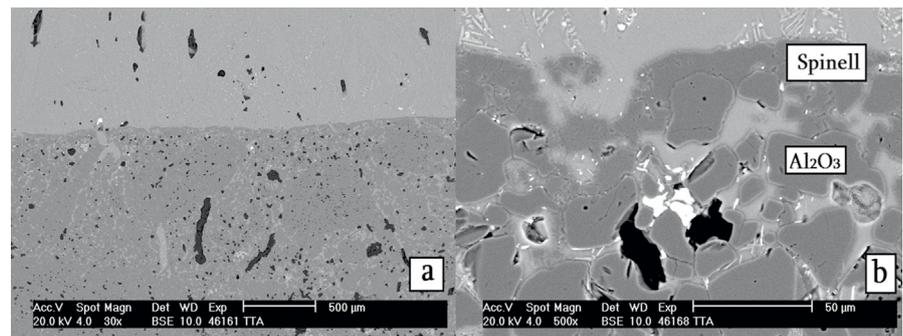


Abb. 11: Schlacke/Tiegel-Übergang der Probe AT2.5 (a) sowie Spinell-Reaktionsschicht (b)

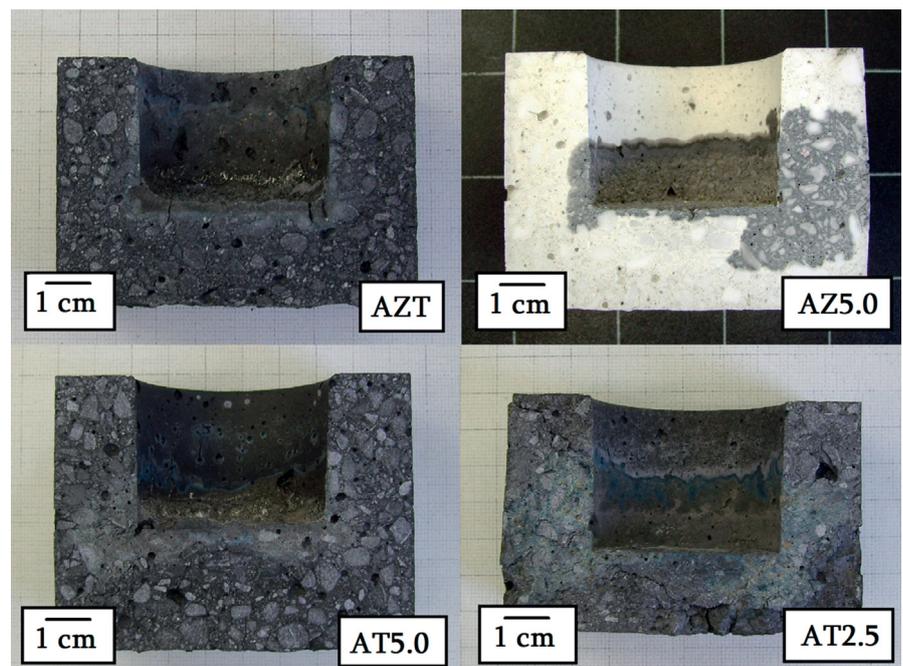


Abb. 12: Wechselwirkung der Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Materialien mit basischer Braunkohleasche nach dem Tiegeltest für 3 h bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ in CO -Atmosphäre

Die Risse, die im Tiegel AT2.5 erkennbar sind, wurden durch das Entformen nach dem Gießen verursacht. Da sie an der Außenseite des Tiegels lokalisiert waren, beeinflussten sie nicht die Schlackeeinfiltration. An den Tiegeln ist keine zusätzliche Rissbildung, die aus einer korrosiven Wechselwirkung mit der *basischen* Schlacke entspringen könnte, zu beobachten. Bei der Probe AZT beträgt die Schlackeeindringtiefe nur etwa 1 bis 2 mm. Diese Resultate belegen, dass ZrO_2 und TiO_2 die Korrosionsbeständigkeit von Al_2O_3 gegenüber den Hauptkomponenten der *basischen* Schlacke (CaO , SiO_2 , SO_3) erhöhen.

Die Korrosionstests an den Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Tiegeln erbrachten – abhängig vom Säure/Base-Charakter (*saurer*, *intermediärer* und *basischer*) der Kohleschlacke – unterschiedliche Ergebnisse: Die Tiegelmateriale werden stark durch *basische* (mit Ausnahme der Probe AZT) und *intermediäre* Schlacken (mit Ausnahme der Probe AT2.5) infiltriert, wohingegen sie aber gegenüber *saurer* Schlacke sehr beständig sind – infolge der In-situ-Bildung einer Spinell-Schutzschicht aus Al_2O_3 mit dem MgO der *sauren* Schlacke, begünstigt durch TiO_2 . Ein Einfluss der auftretenden $NaTi_2Al_5O_{12}$ -Phase auf die In-situ-Spinell-Bildung war nicht erkennbar. Im Probenkontakt mit *basischer* Schlacke bildet sich keine Spinell-Schutzschicht aus, obwohl dieses Medium einen höheren MgO -Gehalt aufwies. Demnach hängt das Ausmaß der Korrosion der getesteten Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Materialien von der chemischen Zusammensetzung und von der Viskosität der Schlacke ab: Je niedriger die Viskosität, desto intensiver die Schlackeeinfiltration. Das Materialgefüge spielt ebenfalls eine wichtige Rolle; eine kompakte Mikrostruktur dämpft die Schlackeeinfiltration. Da sich die Spinell-Schicht in situ jedoch nur relativ langsam ausbildet, ist sie nur in solchen Proben nachweisbar, die nicht rapid vom Großteil der Schlacke infiltriert oder aufgelöst werden. All diese Faktoren sind verantwortlich für die unterschiedlichen Korrosionsergebnisse in Abhängigkeit von der Art der Schlacke und der Zusammensetzung der Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Probenmaterialien.

Zusammenfassung

In Bezug auf die angestrebte Erhöhung der Effizienz und Umweltverträglichkeit von Flugstromvergasungsanlagen wurden auf Al_2O_3 basierende Materialien mit unterschiedlichen ZrO_2 - und TiO_2 -Gehalten

hergestellt und deren für die Auskleidung von Kohlevergasungsanlagen relevante Eigenschaften getestet. Mit TiO_2 reagiert Al_2O_3 bei der Sinterung bis $1650\text{ }^\circ\text{C}$ bevorzugt zu Aluminiumtitanat. Bei Anwesenheit von Na_2O im Ausgangsstoff entsteht anschließend aus Al_2TiO_5 eine nadelförmige $NaTi_2Al_5O_{12}$ -Phase, die zwischen die Al_2O_3 -Körner hineinwächst, wodurch diese unter Druckspannungen geraten und sich die Thermoschockbeständigkeit der Materialien erhöht. Enthält die Materialprobe jedoch zu große Konzentrationen an $NaTi_2Al_5O_{12}$ -Phase, wird das Gefüge durch die wachsenden Nadeln so aufgeweitet, dass eine Schwächung der Struktur mit der Folge der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Al_2O_3 -Probekörpers mit 5 Gew.-% TiO_2 eintritt.

Bei den Korrosionstests (Tiegeltest für drei Stunden bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ in CO -Atmosphäre) mit *intermediärer* Kohleschlacke drang diese komplett in das Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Material ein und verursachte intensive Rissbildung. Eine Ausnahme war die Materialprobe mit 2,5 Gew.-% TiO_2 , die trotz Schlackeeinfiltration makroskopisch gesehen keine Schädigung des Gefüges erlitt. Die Möglichkeit des Abplatzens der infiltrierten Materialregion – verursacht durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturschwankungen – sollte jedoch bei einem eventuellen Einsatz dieses Materials in Vergasungsanlagen mit *intermediärer* Schlacke ins Kalkül gezogen werden. In Kontakt mit *saurer* Kohleschlacke zeigten die Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Materialien eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit und eine nur geringe Schlackeeinfiltration. Die Schlacke dringt zwar zunächst wenige Millimeter tief in das Material ein und löst auch Teile der Matrix heraus, was anhand des Auftretens von ZrO_2 in der Schlacke nachweisbar war. Im weiteren Prozessverlauf bildet sich auf dem Material jedoch eine dünne Spinell-Schutzschicht aus, die aus der chemischen Reaktion des Al_2O_3 mit dem MgO -Anteil der Schlacke entsteht. Diese etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schutzschicht verhindert die weitere Infiltration des Materials durch Schlacke sowie das Herauslösen von Material. TiO_2 und ZrO_2 beeinflussen die Erzeugung der Schicht auf unterschiedliche Weise. Titandioxid ist für die Stimulierung der In-situ-Spinell-Bildung bekannt, sodass eine höhere Korrosionsbeständigkeit durch TiO_2 -Zugabe zu Al_2O_3 erzielt werden kann. Als Konsequenz der simultanen Zugabe der beiden Komponenten TiO_2 und ZrO_2 zu

Al_2O_3 resultiert ein Materialgefüge mit relativ hoher Korrosionsbeständigkeit der Probekörper gegenüber einer *basischen* Schlacke. Diese Erkenntnisse am Beispiel der Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 -Probekörper eröffnen einen Weg zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Al_2O_3 gegenüber Kohleschlacke: Es sind Materialkomponenten einzubringen, die mit einem Schlackebestandteil zu einer Schutzschicht auf dem Al_2O_3 -Material reagieren, die schließlich dessen Infiltration und Auflösung durch Schlacke verhindert.

Danksagung

Diese Forschungsarbeit wurde im Rahmen des Deutschen EnergieRohstoff-Zentrums (DER) gefördert. Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie unseren Industriepartnern für die Finanzierung dieses Vorhabens. Weiterhin danken wir Herrn Dr. G. Schmidt für die REM-Untersuchungen, Herrn Dr. M. Schreiner für dessen Unterstützung bei der Durchführung der Korrosionstests sowie Herrn Dr. M. Neuroth für die Bereitstellung der Kohleschen.

Literatur

- 1 B. Cramer und H. Andruleit: Energierohstoffe 2009 Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2009, S. 148-149.
- 2 U. Mahgagaokar und A. B. Krewinghaus: Coal Conversion Processes (Gasification), Kapitel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, herausgegeben von J. I. Kroschwitz und M. Howe-Grant, John Wiley & Sons, V. 6, 1992, S. 541-568.
- 3 C. P. Dogan et al.: Refractory loss in slagging gasifiers, Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories (2001), Vol. 1, S. 270-275.
- 4 M. E. Fahrion: Materials Testing at Cool Water Coal Gasification Plant, Mat. At High Temp., Vol. 11, No. 1-4 (1993), S. 107-112.
- 5 W. T. Bakker: Refractories for Present and Future Electric Power Plants, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications 88 (1993), S. 41-70.
- 6 R. E. Dial: Refractories for Coal Gasification and Liquefaction, Cer. Bul., Vol. 54, No. 7 (1975), S. 640-643.
- 7 M. S. Crowley: Refractory Problems in Coal Gasification Reactors, Cer. Bul., Vol. 54, No. 12 (1975), S. 1072-1074.
- 8 C. R. Kennedy et al.: Evaluation of Ceramic Refractories for Slagging Gasifiers: Summary of Progress to Date, USDOE ANL-report 78-61, 1978, S. 56.
- 9 C. R. Kennedy and R. B. Poeppel: Corrosion Resistance of Refractories Exposed to Molten Acidic Coal-Ash Slags, Interceram 3, (1978), S. 221-226.
- 10 W. T. Bakker et al.: Refractory Practice in Slagging Gasifiers, Amer. Ceram. Soc. Bulletin, Vol. 63, No. 7, 1984, S. 870-876.
- 11 J. A. Bonar, C. R. Kennedy, and R. B. Swaroop: Coal-Ash Slag Attack and Corrosion of Refractories, Amer. Ceram. Soc. Bulletin, Vol. 59, No. 4, (1980), S. 473-478.

- 12 S. Greenberg and R. B. Poeppel: The Corrosion of Ceramic Refractories Exposed to a Synthetic Coal Slag by Means of the Rotating-Drum Technique, USDOE ANL/FE-85-9, S. 15.
- 13 G. Sorell et al.: Material Technology Constraints and Needs in Fossil Fuel Conversion and Upgrading Processes, *Int. Metals Reviews*, Vol. 31, No. 5, 1986, S. 216–242.
- 14 J. P. Bennett et al.: Low chrome/chrome free refractories for slagging gasifiers, DOE research report, NETL-IR-2006-119,
- 15 P. Gehre et al.: Investigation of slag containing refractory materials for gasification processes, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) S. 4051–4062,
- 16 F. J. Parker: $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-ZrTiO}_4\text{-ZrO}_2$ composites: A new family of low-thermal-expansion ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), S. 929–932,
- 17 I. J. Kim et al.: Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics at high temperature, *Key Engineering Materials* 336338 (2007), S. 2448–2450.
- 18 C. G. Aneziris et al.: Microstructure evaluation of Al_2O_3 ceramics with Mg-PSZ- and TiO_2 -additions, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), S. 3191–3199.
- 19 P. Virro-Nic et al.: Thermal expansion and microstructures of melted $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ceramics, *Journal of Materials Science Letters* 13 (1994), S. 950–954.
- 20 C. G. Aneziris et al.: Thermal shock performance of fine grained Al_2O_3 ceramics with TiO_2 and ZrO_2 additions for refractory applications, *Advanced Engineering Materials* 12 (2010), S. 478–485.
- 21 C. G. Aneziris et al.: Thermal shock behavior of flame-sprayed free-standing coatings based on Al_2O_3 with TiO_2 - and ZrO_2 -additions, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 8 (2011), S. 953–964.
- 22 J. A. Bonar et al.: Coal-ash slag attack and corrosion of refractories, *American Ceramic Society Bulletin* 59 (1980), S. 473–478.
- 23 J. E. Funk und D. R. Dinger: Particle packing VI - applications of particle size distribution concepts, *Interceram* 43 (1994), S. 350–353.
- 24 W. G. Mumme und A. D. Wadsley: The crystal structure of $\text{NaTi}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Acta Crystallographica* 23 (1967), S. 754–758.
- 25 J.-L. Huang et al.: Investigation of high-alumina spinel: Effect of LiF and CaCO_3 addition, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), S. 3237–3241.
- 26 P. Nandi et al.: Influence of silica and magnesia on in situ spinel formation in alumina-magnesia castable, *British Ceramic Transactions* 103 (2004), S. 134–138.
- 27 A. Samanta et al.: Effect of TiO_2 addition in the matrix composition of alumina-magnesia castable towards formation of different phases and associated properties, *Taikabutsu Overseas* 31 (2011), S. 164–172.
- 28 R. Sarkar et al.: Effect of addition of Cr_2O_3 on the properties of reaction sintered $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinels, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), S. 1243–1250.
- 29 R. Knauss und S. Gruve: Magnesia-spinel bricks for the future, *World Cement* 32 (2001), S. 41–42.