

Bewertung der Werkstoff- und Medienbeständigkeit in Abgaswärmenutzungssystemen

Ein großes Potenzial zur Verringerung der THG-Emissionen und der Effizienzsteigerung von Verbrennungsmotoren liegt in der Nutzung von Abgaswärme. In Abgaswärmenutzungssystemen soll dabei die Abgaswärme im Rankine-Prozess zumindest partiell wieder nutzbringend in mechanische Energie zurückgeführt werden. Arbeitsmedien und Materialien werden in solchen Systemen thermisch und korrosiv hochbeansprucht. Am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe der TU Darmstadt wurden im FVV-Vorhaben Nr. 1184 relevante Medien und Werkstoffe hinsichtlich ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit bewertet.

AUTOREN



Dipl.-Ing. Rüdiger Reitz
ist wissenschaftlicher Mitarbeiter im Kompetenzbereich Oberflächentechnik am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe (MPA-IfW) der Technischen Universität Darmstadt.



Dr.-Ing. Georg Andersohn
ist Leiter des Kompetenzbereichs Oberflächentechnik am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe der Technischen Universität Darmstadt.



Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
ist Leiter des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe und Professor für das Fachgebiet Werkstoffkunde der Technischen Universität Darmstadt.



© TU Darmstadt

1	MOTIVATION
2	EXPERIMENTELLES
3	ERGEBNISSE
4	ZUSAMMENFASSUNG

1 MOTIVATION

Die nachhaltige Reduktion von Treibhausgasemissionen (THG) im Verkehrssektor erfordert sowohl neuartige Antriebskonzepte als auch eine Weiterentwicklung bestehender Technologien. Ein großes Potenzial zur Verringerung der THG-Emissionen und der Effizienzsteigerung von Verbrennungsmotoren liegt in der Nutzung von Abgaswärme. Mit Abgaswärmenutzungssystemen (Waste-Heat-Recovery-Systemen (WHR-Systemen)) soll dabei die Abgaswärme über einen Rankine-Prozess zumindest partiell wieder in mechanisch nutzbare Energie zurückgeführt werden. **BILD 1** stellt schematisch die wesentlichen Funktionselemente im WHR-Prozess dar. Ein Wärmeüberträger führt die Abgaswärme einem Ver-

dampfer zu, der wiederum das bewegte Fluid verdampft. Der Dampf wird in einer nachgeschalteten Expansionsmaschine entspannt. Die thermische Energie wird somit in mechanische Arbeit umgewandelt. Abschließend erfolgt die Kondensation des Arbeitsfluids. Ein wesentlicher Aspekt bei der Auslegung solcher Systeme ist die Auswahl thermodynamisch geeigneter Medien [1, 2] und Werkstoffe sowie die Kenntnis über deren Beständigkeit (Alterung) und mögliche Interaktionen (Werkstoffdegradation). Eine weitere wissenschaftliche Herausforderung besteht in der Entwicklung einer Prüfmethode für eine valide Übertragbarkeit der Ergebnisse.

2 EXPERIMENTELLES

2.1 UNTERSUCHTE MEDIEN UND WERKSTOFFE

Insgesamt wurden drei Mediengruppen untersucht [3, 4]. Dabei handelt es sich um eine Ethanol-Mischung (Ethanol-Blend), Cyclopentan und Aceton (technisch rein). Zur Abbildung einer feldrelevanten Worst-case-Formulierung wurde entschieden, Ethanol nicht als aufbereiteten Reinstoff zu verwenden, sondern mit korrosionsstimulierenden Bestandteilen zu mischen, **TABELLE 1**. Als Vergällungsmittel wurde Cyclohexan verwendet. Für die thermisch hochbeanspruchte Hochdruckseite der Expansionsmaschine sind Stähle mit entsprechenden Festigkeitseigenschaften von Relevanz. Untersucht wurde dazu exemplarisch der hochlegierte martensitische Cr-Stahl X20Cr13 (Werkstoffnummer: 1.4021). Die Proben liegen als Rundproben vor (Durchmesser: 8 mm, Länge: 100 mm). Im Bereich des Kondensators mit vergleichsweise moderaten Temperaturen bieten sich grundsätzlich Aluminiumwerkstoffe aufgrund des Leichtbaupotenzials und der hohen Wärmeleitfähigkeit an. Bei dem untersuchten Aluminiumwerkstoff handelt es sich um die Aluminium-Mangan-Knetlegierung AlMn1Cu (EN AW-3003), die beidseitig mit AlSi7,5 (EN AW-4343) lotplattiert ist. Der Werkstoff liegt als gewalzte Flachprobe (Länge × Breite × Blechdicke: 100 mm × 12 mm × circa 2 mm) vor.

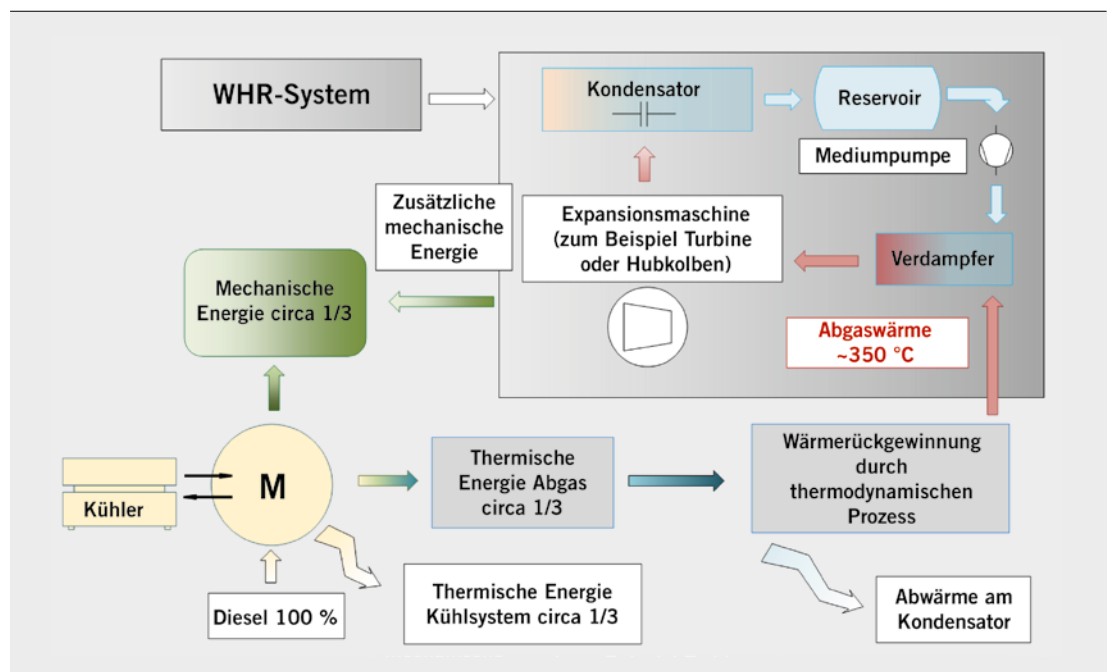


BILD 1 Schematische Darstellung des WHR-Kreisprozesses (© TU Darmstadt)

Komponente	Einheit	Konzentration
Cyclohexan	% V/V	2
Wasser	% m/m	5
Chlorid (als NaCl)	mg/kg	10
Sulfat (als Na ₂ SO ₄)	mg/kg	4
Formiat (als Ameisensäure)	mg/kg	10
Acetat (als Essigsäure)	mg/kg	40

TABELLE 1 Zusammensetzung des Ethanol-Blends (© TU Darmstadt)

2.2 STATISCHE AUSLAGERUNGSVERSUCHE IN HOCHDRUCKREAKTOREN

Zur Bewertung der thermischen Beständigkeit der Medien und der Materialbeständigkeit fanden zunächst Auslagerungsversuche im ruhenden Medium in druckdichten Reaktoren statt. Die Reaktoren bestehen aus dem CrNi-Stahl X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571), BILD 2 (links). Dichtungen und Inlays sind aus PTFE gefertigt. Während des Versuchs erfolgt die Aufzeichnung von Innendruck und Mediumtemperatur. Dies ermöglicht beispielsweise die Dokumentation von entstehenden Gasen als Folge von Korrosionsprozessen. Es ist zudem möglich, die Reaktoren mit Stickstoff zu begasen, um den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen.

2.3 AUSLAGERUNGSVERSUCHE UNTER WHR-SYSTEMNAHEN BEDINGUNGEN

Die Untersuchung der Medienalterung und Materialbeständigkeit mit überlagerter Strömung fand in einer Rankine-Prüfanlage (inertisiert mit Stickstoff) statt. Mit dieser Anlage ist die Abbildung der

für das WHR-System relevanten Parameter möglich. Die Auslagerung von Werkstoffproben fand in Strömungsrichtung vor der Expansion (200 °C, 20 bar) sowie vor der Kondensation (circa 150 °C, 0,6 bar) für insgesamt 1008 h statt, BILD 2 (rechts). Die maximale Mediumtemperatur im Verdampfer betrug 250 °C bei einem Durchfluss von 250 ml/min.

2.4 WERKSTOFFCHARAKTERISIERUNG UND NASSCHEMISCHE ANALYSEN

Die visuelle Befundung basiert auf hochauflösenden Probenfotos sowie auf einer konfokal-mikroskopischen Begutachtung der Werkstoffoberfläche zur Charakterisierung der Angriffsmorphologie. Korrosionsprodukte, Schichtdicken sowie die fortschreitende selektive Metallauflösung wurden metallografisch bewertet. Zur Identifikation einer grundsätzlichen chemischen Veränderung des Mediums wurden der Wasseranteil (volumetrische Karl-Fischer-Titration) sowie die elektrische Leitfähigkeit [5] erfasst. Die Bestimmung von Oxidations- beziehungsweise Zersetzungsprodukten erfolgte nasschemisch mittels Gaschromatografie (GC-MS). Ionen wurden mittels Ionenchromatografie (IC) [6] ermittelt.

3 ERGEBNISSE

3.1 THERMISCHE BESTÄNDIGKEIT DES ETHANOL-BLENDS

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es beim Medium Ethanol – in Abhängigkeit der Temperatur und des verfügbaren Sauerstoffanteils – zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung kommen kann. Grundsätzlich sind nachfolgende Reaktionsmechanismen vorzufinden. Ethanol (C₂H₅OH) reagiert zunächst mit Sauerstoff (O₂) zu Ethanal (Acetaldehyd, CH₃CHO) unter Abspaltung von Wasser (H₂O):

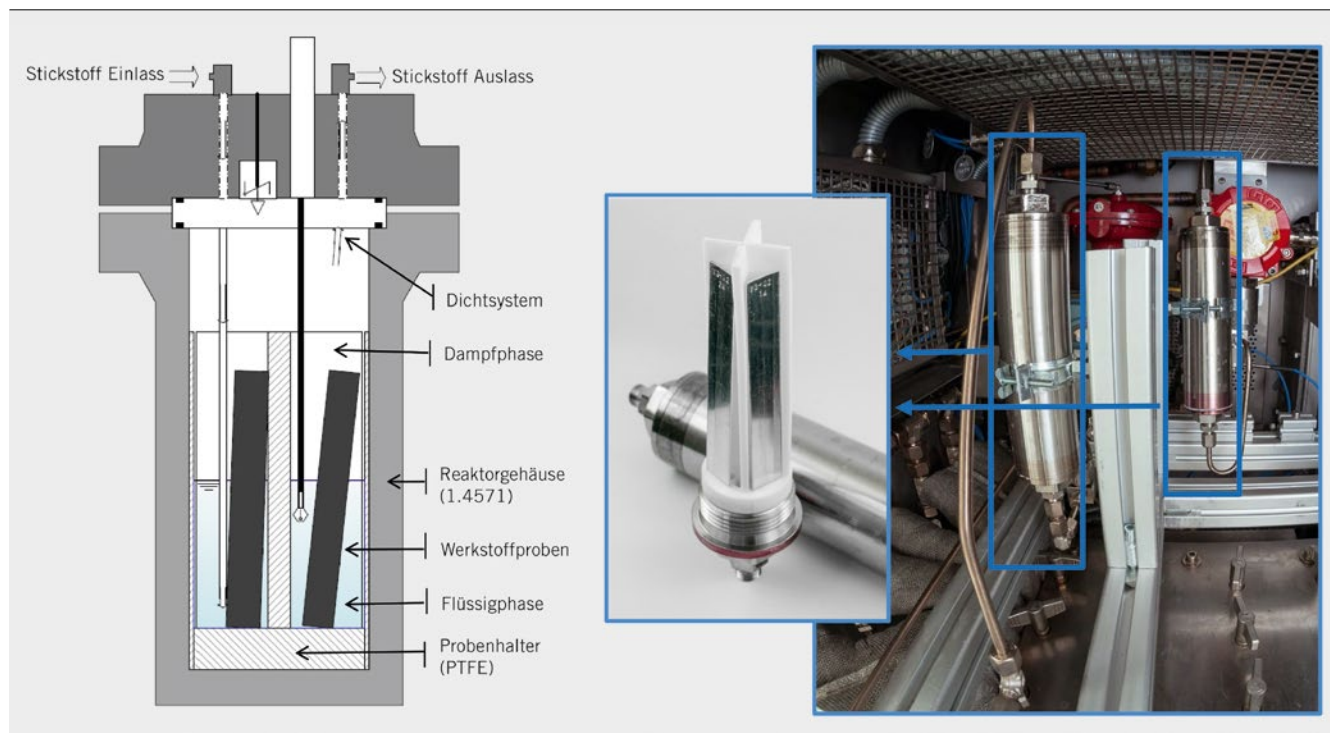


BILD 2 Prinzipskizze Hochdruckreaktor (links) und Probenpositionierung in der WHR-Anlage (rechts) (© TU Darmstadt)

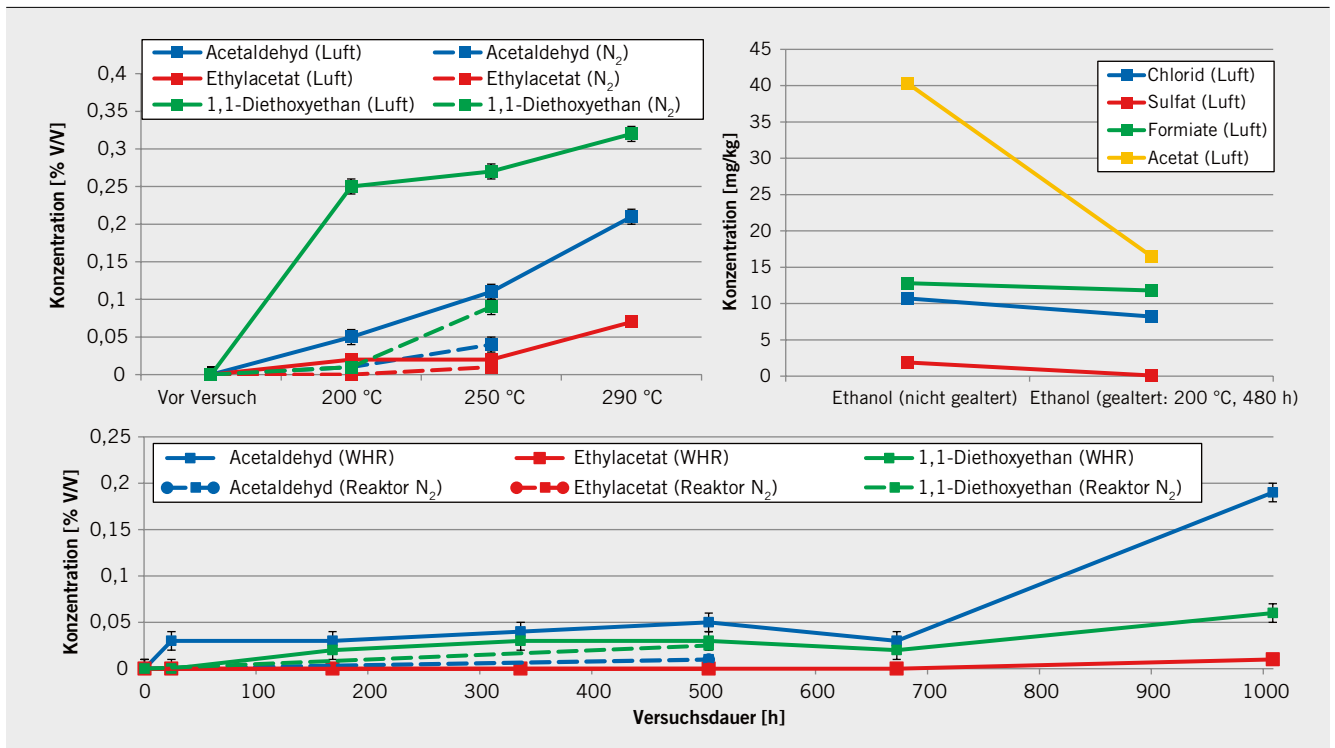
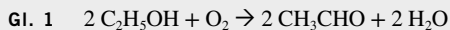
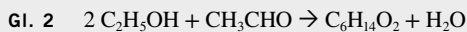


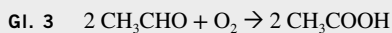
BILD 3 Oxidationsprodukte des Ethanols (oben links) und Ionenkonzentrationen (oben rechts) sowie Oxidationsprodukte des Ethanols während der Auslagerung in der WHR-Anlage (unten) © TU Darmstadt



Ethanal ist wiederum Ausgangsprodukt für Nachfolgereaktionen. Zum einen kommt es zur Interaktion mit Ethanol mit Bildung von 1,1-Diethoxyethan ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) und Wasser:



Ferner ist eine direkte Oxidation des Ethanols mit Sauerstoff möglich, woraus Essigsäure (CH_3COOH) als Reaktionsprodukt entsteht:



Essigsäure wiederum reagiert mit Ethanol in einer Veresterungsreaktion unter Bildung von Ethylacetat ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) und Abspaltung von Wasser:



Bis zu einer Temperatur von 60 °C sind keine Oxidationsprodukte des Ethanols mittels GC-MS nachweisbar. Nach 480 h Auslagerung bei 200 °C und Luftatmosphäre ist die Bildung von Acetaldehyd (0,05 % V/V), Ethylacetat (0,02 % V/V) und 1,1-Diethoxyethan (0,25 % V/V) zu verzeichnen, **BILD 3** (oben links). Die vergleichsweise hohe Konzentration an 1,1-Diethoxyethan lässt auf eine hohe Umsetzungsrate von Acetaldehyd schließen. Das Gleichgewicht des Reaktionspfads liegt bei dieser Temperatur offensichtlich auf Seite des 1,1-Diethoxyethans.

Bei Stickstoffatmosphäre befinden sich alle drei Produkte in der Größenordnung von 0,02 % V/V und sind damit aufgrund des geringeren Sauerstoffpartialdrucks deutlich niedriger als bei Luftatmosphäre.

Mit zunehmender Temperatur (bis auf 250 °C) in Luftatmosphäre ist ein weiterer Anstieg von 1,1-Diethoxyethan (0,27 % V/V) und Acetaldehyd (0,11 % V/V) festzustellen. Eine weitere Zunahme von Ethylacetat liegt nicht vor. Die konstante Produktionsrate von Ethylacetat ist im Zusammenhang mit dem Verbrauch des Acetat-Ions zu betrachten, das wiederum im Gleichgewicht mit der Autoprotolyse der dissoziierten Essigsäure steht. Nach der Auslagerung ist eine Verringerung der Konzentration von Acetat von 40 auf 17 mg/kg zu beobachten, **BILD 3** (oben rechts). Acetaldehyd steigt im Vergleich zu 1,1-Diethoxyethan überproportional an, da dieses Oxidationsprodukt nicht mehr für die Bildung von weiterem Ethylacetat verbraucht wird. Bei weiterer Temperaturzunahme auf 290 °C kommt es dann erneut zu einer deutlichen Zunahme aller drei Oxidationsprodukte.

Verglichen mit der statischen Auslagerung im Reaktor unter Sauerstoffatmosphäre kommt es zu einer geringeren Bildung von Oxidationsprodukten nach Auslagerung in der WHR-Prüfanlage, **BILD 3** (unten). Eine geringfügige Bildung von Acetaldehyd (0,03 % V/V) erfolgt bereits nach 24 h. Dieser Wert steigt bis 504 h auf lediglich circa 0,05 % V/V an. Im Vergleich zur statischen Reaktorauslagerung bei 200 °C in Stickstoffatmosphäre nach 480 h (gestrichelte Linie) liegt der Wert jedoch um den Faktor 2,5 höher, wobei die lokal überhöhte Mediumtemperatur von 250 °C im Verdampfer zu berücksichtigen ist. Bis zum Versuchsende nach 1008 h ist in der WHR-Prüfanlage ein weiterer Anstieg von Acetaldehyd auf 0,19 % V/V zu verzeichnen.

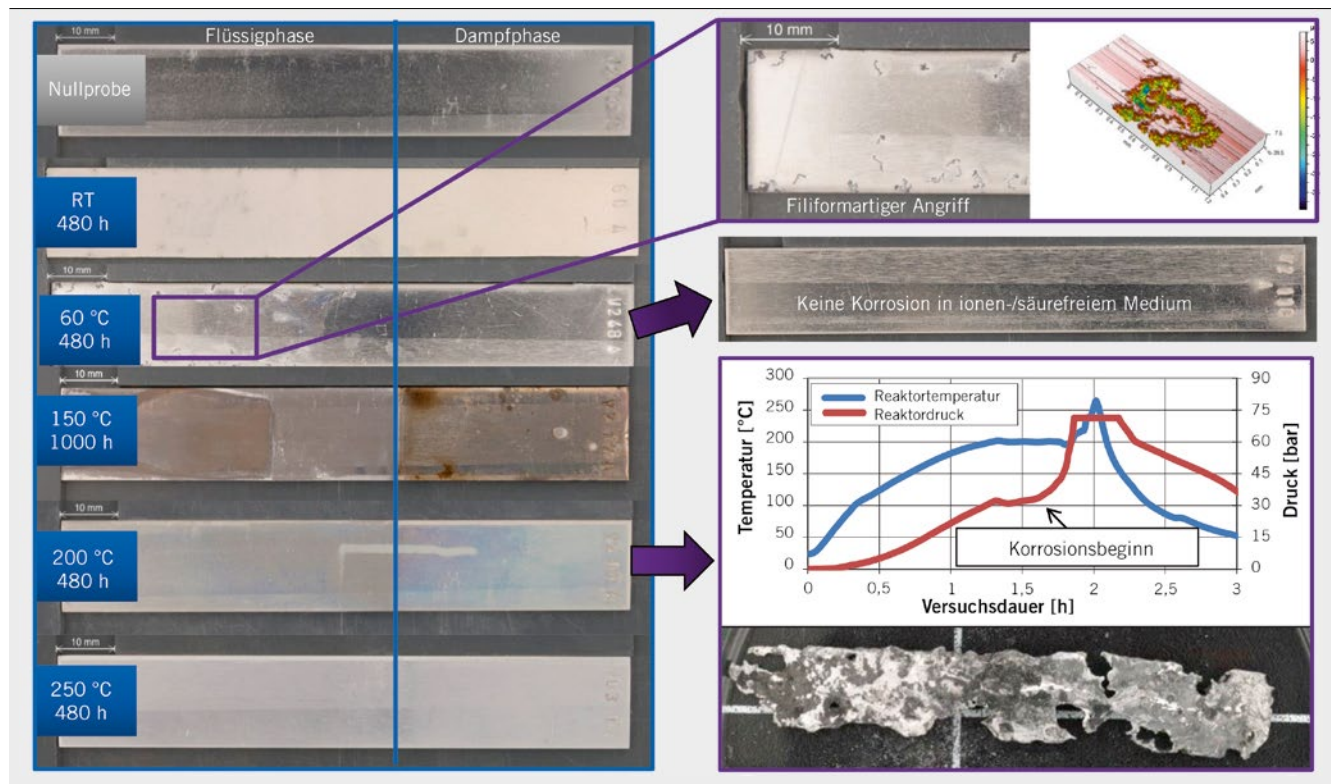


BILD 4 Probendokumentation des Werkstoffs EN AW-3003/4343 (© TU Darmstadt)

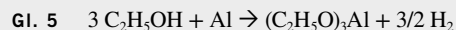
3.2 MATERIALBESTÄNDIGKEIT AUSGEWÄHLTER WERKSTOFFE

Beim Aluminiumwerkstoff EN AW-3003/4343 zeigt sich nach 480 h Auslagerung im Ethanol-Blend bei Raumtemperatur (RT) sowie bei 60 °C ein lokaler elektrochemischer Korrosionsangriff, insbesondere im Bereich der Flüssigphase, **BILD 4**. Die korrosionsmorphologische Struktur entspricht dem bereits bekannten Verhalten aus dem Bereich der Kraftstoffkorrosion [7, 8]. Die Angriffstiefen betragen bis zu 20 µm. Der elektrochemische Angriff ist vor allem auf die anorganischen Ionen Chlorid und Sulfat zurückzuführen, welche die Passivschicht des Aluminiums lokal zerstören beziehungsweise als instabiles Zwischenkorrosionsprodukt mit dem Werkstoff den metallauflösenden Prozess beschleunigen.

Nach Auslagerung bei einer Temperatur von 150 °C weist der Werkstoff eine Verfärbung der Oberfläche auf, was – im Zusammenhang mit der Massenzunahme – auf die Bildung einer zusätzlich passivierenden Hydroxidschicht schließen lässt. Die aufgrund des im Ethanol-Blend vorhandenen Wasseranteils (5 % V/V) gebildeten Hydroxidschichten führen auch zu einer deutlichen Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Alkoholatkorrosion, wobei für zuverlässige Aussagen weitere Versuchswiederholungen erforderlich sind [9, 10]. Eine valide Bewertung der Ergebnisse ist daher nur mit statistischen Methoden umzusetzen [11].

Bei den Auslagerungsversuchen bei 200 °C beziehungsweise 250 °C zeigt sich – abhängig vom Sauerstoffpartialdruck – ein differenzierteres Korrosionsbild. Nach Auslagerung bei 200 °C beziehungsweise 250 °C im Ethanol-Blend mit Luftatmosphäre kommt es erneut zu einer Hydroxidschichtbildung. Fortschreitende Korrosion im Sinne eines metallauflösenden Werkstoffabtrags liegt nicht vor, auch wenn es sich grundsätzlich bei der Bildung solcher Hyd-

roxidschichten ebenfalls um eine Oberflächenveränderung handelt. Bei 200 °C im Reaktor mit Stickstoffatmosphäre zeigt sich jedoch bereits nach einer Auslagerungsdauer von circa 1,5 h eine erhebliche Werkstoffdegradation infolge Alkoholatkorrosion, **BILD 4**. Bei der Reaktion von Aluminium (Al) und Ethanol (C₂H₅OH) kommt es zur Bildung von Aluminiummethanolat ((C₂H₅O)₃Al) und Wasserstoff (H₂):



Der entstandene Wasserstoff führt im geschlossenen Reaktor zu einem deutlichen Druckanstieg auf 79 bar. Die Reaktionsenthalpie der Alkoholatkorrosion ist negativ und damit exotherm, was in einem zusätzlichen Temperaturanstieg nach Korrosionsinitiierung resultiert.

Der im Ethanol-Blend ausgelagerte martensitische Stahl X20Cr13 weist bei RT und bei 60 °C lokale Korrosionsangriffe mit Ablagerung von Eisenoxiden (Korrosionsprodukte) auf, **BILD 5**. Bei 200 °C ist eine bräunliche Verfärbung sowie stellenweise vereinzelt lokale Korrosion (bevorzugt ausgehend an Si-Ausscheidungen als Lokalelement) bei den mit Luftatmosphäre ausgelagerten Proben erkennbar. Bei den in Stickstoffatmosphäre ausgelagerten Proben bei 150 °C beziehungsweise 200 °C sind solche Angriffstellen sowohl nach der Auslagerung im Reaktor als auch in der WHR-Prüfanlage nicht zu finden. Möglicherweise ist dies auf den passivierenden Charakter der gebildeten oxidischen Reaktionsschichten zurückzuführen. Darüber hinaus hat die nasschemische Analytik mittels GC-MS gezeigt, dass die Konzentration an Acetat bei 200 °C deutlich verringert wird, was zu einer Erhöhung des pHe-Werts im Milieu führt. Dadurch wird auch die Korrosionsanfälligkeit herabgesetzt.

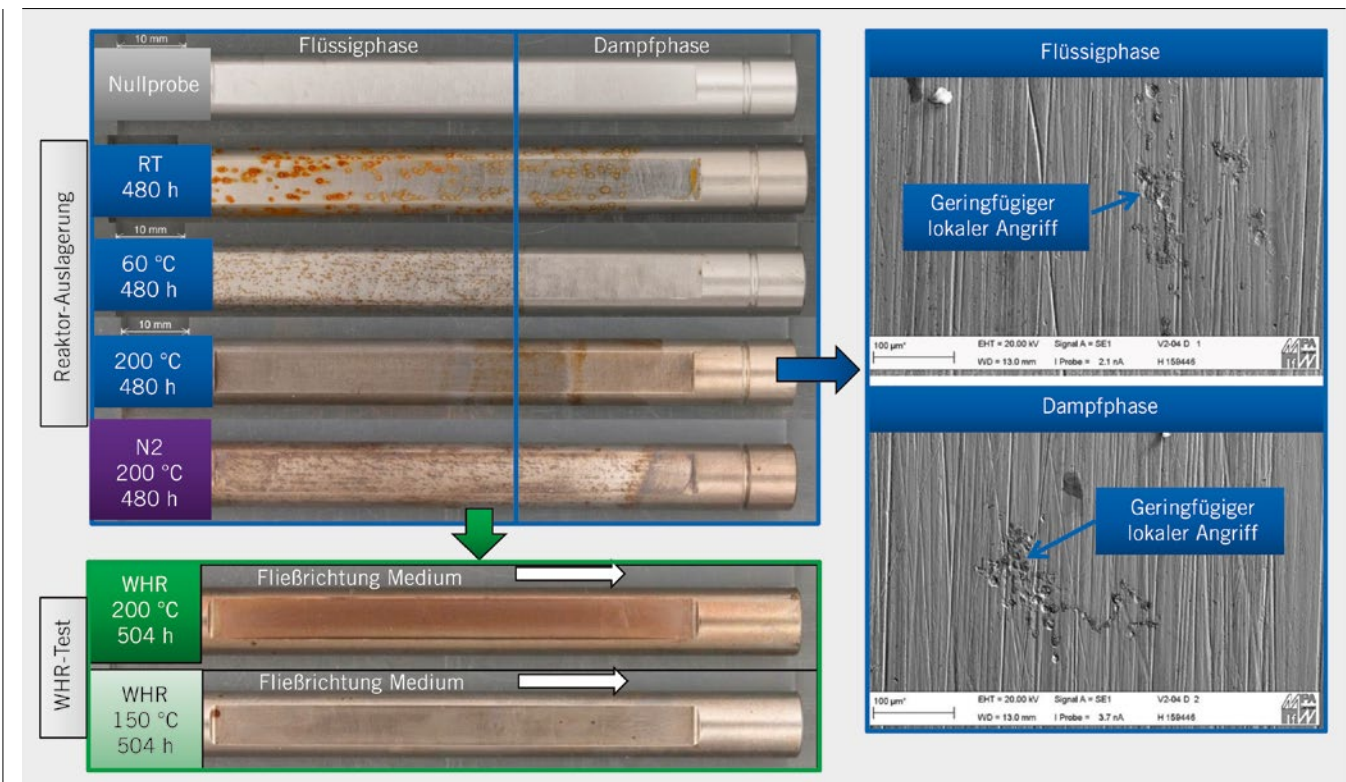


BILD 5 Probendokumentation des Werkstoffs X20Cr13 (© TU Darmstadt)

4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des Forschungsvorhabens gelang die Entwicklung und Validierung einer geeigneten Prüfmethode zur Untersuchung der Beständigkeit von Medien und Werkstoffen für den Einsatz in WHR-Systemen. Grundsätzlich eignet sich die Reaktorimmersion als Medium-Werkstoff-Screening mit belastbaren Ergebnissen bei gleichzeitig geringem Aufwand (hinsichtlich Kosten, Versuchsdauer, Versuchsapparatur). Für eine quantitative und zeitliche Beschreibung im Rankine-Prozess sind jedoch Versuche unter WHR-systemnahen Bedingungen unerlässlich. Beide Werkstoffgruppen weisen elektrochemische Korrosion bei Temperaturen bis zu 60 °C auf, was auf die im Medium enthaltenen Ionen zurückzuführen ist. Bei 200 °C kommt es zur Bildung von passivierend wirkenden oxidischen Schichten, die die Reaktionskinetik deutlich herabsetzen. Beim Aluminium sind überlagerte Effekte durch Alkoholkorrosion mit erheblicher Werkstoffdegradation zu beachten.

LITERATURHINWEISE

- [1] N. N.: Definition und Erprobung von Fluiden zum Einsatz in Waste-Energy-Recovery-Anlagen. Abschlussbericht FVV-Vorhaben Nr. 1096, 2014
- [2] N. N.: Ideales Fluid für Rankine (Fluid-Design). Abschlussbericht FVV-Vorhaben Nr. 1155, 2015
- [3] N. N.: Bewertung der Werkstoff- und Medienbeständigkeit von Metallen im Kontakt mit Arbeitsmedien für WHR-Systeme. Abschlussbericht FVV-Vorhaben Nr. 1184, 2017
- [4] N. N.: Medienbeständigkeit WHR. Tagungsbeitrag, FVV-Vorhaben Nr. 1096, Heft R580/R581 Leipzig, 2017
- [5] DIN EN 15938: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Ethanol als Blendkomponente und Ethanolkraftstoff (E85) – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Deutsches Institut für Normung, Berlin, 2010

- [6] DIN EN 15492: Ethanol as a blending component for petrol – Determination of inorganic chloride and sulfate content – Ion chromatographic method. Deutsches Institut für Normung, Berlin, 2012
- [7] Reitz, R.; Andersohn, G.; Oechsner, M.: Impact and Interaction of Water, Chloride, and Acetic Acid on the Corrosion Behavior of Aluminum in Ethanol Blended Gasoline Fuels. Tagung Corrosion, Houston, USA, 2015
- [8] Wagner, K.; Andersohn, G.; Troßmann, T.; Bauer, K.: Korrosion von Aluminiumlegierungen in bioethanolhaltigen Kraftstoffen. Abschlussbericht, IGF-Forschungsvorhaben 15978 N/1, 2012
- [9] Andersohn, G.; Reitz, R.; Oechsner, M.: Influence of Temperature, Test Duration, and Water Content on Dry Corrosion of Aluminum in Alcohol Blended Fuels. Tagung Corrosion, Houston, USA, 2014
- [10] Reitz, R.; Andersohn, G.; Oechsner, M.: Alkoholkorrosion von Aluminium EN AW-1050A in Ottokraftstoffen mit hohem Methanol-Anteil. In: Dialog, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 5 (2016), S. 140–147
- [11] Hück, M.: Ein verbessertes Verfahren für die Auswertung von Treppenstufenversuchen, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Weinheim: Chemie, 1983, Band 14

DANKE

Das Vorhaben Medienbeständigkeit WHR (FVV-Vorhaben Nr. 1184) wurde durch Eigenmittel der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV, Frankfurt) finanziell gefördert. Die Autoren danken der FVV für die Möglichkeit zur Durchführung des Vorhabens sowie für die finanzielle Förderung. Das Vorhaben wurde von einem Arbeitskreis der FVV unter der Leitung von Dr.-Ing. Torsten Troßmann, Robert Bosch GmbH, begleitet. Diesem Arbeitskreis gebührt unser Dank für die große Unterstützung.



READ THE ENGLISH E-MAGAZINE

Test now for 30 days free of charge: www.atz-worldwide.com