

N 79-24097

TM-75398

**IKE**

UNTERSUCHUNG VON MITTEL- UND HOCHTEMPERATUR-  
LATENTWÄRMESPEICHERMATERIALIEN

D. HEINE, H. KRÄHLING

2. PERIODISCHER BERICHT  
FÜR DEN ZEITRAUM VOM 01.07.1978 BIS 31.12.1978  
EG-FORSCHUNGSVERTRAG NR. 379-77-10 EED

JANUAR 1979

BERICHT NR. IKE 5TF-296-79

DIE ARBEIT WIRD FINANZIERT VON DER KOMMISSION DER  
EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN IM RAHMEN DES ENERGIE  
F U, E PROGRAMMES  
- ENERGIEEINSPARUNG -

**INSTITUT FÜR KERntechnik  
UND ENERGIEWANDLUNG e.V.  
STUTT GART**

INVESTIGATION OF MEDIUM AND HIGH TEMPERATURE  
PHASE CHANGE MATERIALS

CONTRACT NO. 379-77-10 EED

SECOND PERIODICAL REPORT COVERING THE PERIOD  
FROM 01.07.1978 TILL 31.12.1978SUMMARY

Part one of the present report contains a description of the computer programs for acquisition and analysis of the test results. In the second part of the report first results of the life tests are reported and discussed.

The programs TEST, THELLI and AUSW and their interaction are explained using flow charts. The program TEST accomplishes the data acquisition and performs some organizing functions. With this program the measurement number, the cable assignment record of the measured thermocouples and the time interval between the measurement points are defined. The program THELLI allows to control the test data during the test run. Twelve thermocouples can be checked simultaneously. All temperatures are displayed on the screen of the terminal and it is then possible to decide which temperatures shall be printed out. The analysis of the test data is done using the program AUSW. The start of melting and the melting temperature as well as the start of freezing and the freezing temperature are determined with this program.

In the last reporting period the samples for the lifetests with 500, 1000 and 8000 hrs testing time have been inserted into the furnaces. The results of the 500 hrs tests are available. The mass loss was measured and thickness reduction and corrosion rate were calculated. The corrosion type was determined by optical and scanning electron microscope investigations. According to these results the following combinations of phase change materials and container materials are compatible: KCl-MgCl<sub>2</sub>/NiCu<sub>3</sub>0Fe; NaNO<sub>3</sub>/St35 and NaNO<sub>3</sub>/13CrMo44. The eutectic mixture MgCl<sub>2</sub>-NaCl turned out to be the most aggressive. In view of the present results the combination MgCl<sub>2</sub>-NaCl/13CrMo44 can only be recommended with some reservations. In the temperature range of 600 - 950°C the corrosion rate of all container materials amounts to less than 0.1 mm a<sup>-1</sup>, but at the surface of the samples the salts strongly reacted with the container materials. Therefore, it is impossible at the moment to make any statements about the investigated combinations.

The following container materials were selected for the cyclic tests:

NiCu<sub>3</sub>0Fe with KCl-ZnCl<sub>2</sub>, St35 with NaNO<sub>3</sub>, 13CrMo44 with MgCl<sub>2</sub>-NaCl, NiCr15Fe with MgCl<sub>2</sub> and NiCr20Ti with NaCl as well as KF.

UNTERSUCHUNG VON MITTEL- UND HOCHTEMPERATUR-  
LATENTWÄRMESPEICHERMATERIALIEN

D. HEINE, H. KRÄHLING

2. PERIODISCHER BERICHT  
FÜR DEN ZEITRAUM VOM 01.07.1978 BIS 31.12.1978  
EG-FORSCHUNGSVERTRAG NR. 379-77-10 EED

JANUAR 1978

BERICHT NR. IKE 5TF-296-79

DIE ARBEIT WIRD FINANZIERT VON DER KOMMISSION DER  
EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN IM RAHMEN DES ENERGIE  
F U, E PROGRAMMES  
- ENERGIEEINSPARUNG -

Projektleiter: Dipl.Ing. D. Heine

Mitarbeiter: Dr. J. Jucker, Dipl.Ing. H. Krähling, F. Heeb

Techniker: R. Kreuzburg, K. Westermann

## KURZFASSUNG

Im folgenden Bericht werden im ersten Teil die Programme zur Erfassung und Auswertung der Meßdaten der Zyklustests beschrieben. Im zweiten Teil werden die ersten Ergebnisse der Lebensdauerversuche dargestellt und diskutiert.

Der Aufbau der Programme TEST, THELLI und AUSW und ihr Zusammenwirken wird mit Hilfe von Flußdiagrammen verdeutlicht. TEST ermöglicht die Aufnahme der Meßdaten und die Durchführung einiger organisatorischer Aufgaben. Mit ihm wurden das Belegaster der zu messenden Thermoelemente, die Meßnummern sowie die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Meßpunkten festgelegt. Das Programm THELLI erlaubt die Kontrolle der Meßdaten während des laufenden Versuches. Es können jeweils 12 Thermoelemente gleichzeitig abgefragt werden. Die Temperaturen werden auf den Bildschirm gebracht, und es kann entschieden werden, welche Temperaturen ausgedruckt werden. Die Auswertung der Meßdaten wird mit dem Programm AUSW vorgenommen. Mit diesem Programm können der Schmelzbeginn und die Schmelztemperatur sowie der Erstarrungsbeginn und die Erstarrungstemperatur bestimmt werden.

Im abgelaufenen Zeitraum wurden die Proben der Lebensdauerversuche für 500, 1000 und 8000 h in die Öfen gegeben. Die Ergebnisse über die Versuchsdauer von 500 h liegen vor. Bestimmt wurden der flächenbezogene Massenverlust, die Dickenabnahme und die Abtragungsrate der Werkstoffproben, außerdem wurden licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Nach diesen Ergebnissen sind für den Temperaturbereich 200 bis 450°C folgende Kombinationen Speichermaterial/Konstruktionswerkstoff verträglich: KCl-ZnCl<sub>2</sub>/NiCu30Fe, NaNO<sub>3</sub>/St35 und NaNO<sub>3</sub>/13CrMo44. Die eutektische Mischung MgCl<sub>2</sub>-NaCl erwies sich am aggressivsten. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann die Kombination MgCl<sub>2</sub>-NaCl/13CrMo44 nur mit Vorbehalten empfohlen werden. Im Temperaturbereich 600 bis 950°C betrug die Abtragungsrate bei allen Werkstoffen weniger als 0,1 mm/Jahr. Allerdings fanden an den Oberflächen der Blechproben zum Teil erhebliche Reaktionen zwischen Metall und Salz statt. Es können deshalb zum jetzigen Zeitpunkt über die in diesem Temperaturbereich untersuchten Kombinationen keine Aussagen gemacht werden.

Als Behälterwerkstoffe für die Zyklustests wurden ausgewählt: NiCu30Fe für KCl-ZnCl<sub>2</sub>, St35 für NaNO<sub>3</sub>, 13CrMo44 für MgCl<sub>2</sub>-NaCl, NiCr15Fe für MgCl<sub>2</sub> und NiCr20Ti für NaCl sowie KF.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG .....	1
2. PROGRAMM ZUR ERFASSUNG UND AUSWERTUNG DER MESSDATEN DER ZYKLUSTESTS .....	2
2.1. Programm TEST .....	3
2.2. Programm THELLI .....	5
2.3. Programm AUSW .....	7
3. LEBENSDAUERVERSUCHE .....	12
3.1. Versuchsdurchführung .....	12
3.2. Ergebnisse .....	13
3.2.1. Korrosionsverhalten im Temperaturbereich 200 bis 450°C ....	13
3.2.2. Korrosionsverhalten im Temperaturbereich 600 bis 950°C ....	26
3.3. Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen .....	40
BERICHTIGUNG ZUM 1. PERIODISCHEN BERICHT FÜR DEN ZEITRAUM VOM 01.01.1978 BIS 30.06.1978 .....	46

## 1. EINLEITUNG

Im ersten periodischen Bericht für den Zeitraum 01.01.1978 bis 30.06.1978 (IKE Bericht Nr. 5TF-258-78) wurde ein Überblick über die Eigenschaften von Latentwärmespeicher-Materialien gegeben sowie der Versuchsaufbau für die durchzuführenden Lebensdauer- und Zyklusversuche beschrieben.

Der vorliegende Bericht bringt in Kapitel 2 eine ausführliche Beschreibung der Programme zur Erfassung und Auswertung der Meßdaten. Im wesentlichen handelt es sich dabei um drei Programme. Das Programm TEST kontrolliert und steuert die Aufnahme der Meßdaten. Mit Hilfe von Programm THELLI ist es möglich, den von jedem einzelnen Thermoelement gemessenen Temperaturverlauf während des Versuches zu verfolgen. Schließlich kann mit dem Programm AUSW die Auswertung der Meßdaten, wie z.B. die Bestimmung der Schmelztemperatur und der Zeitpunkt des Schmelzens, erfolgen.

In Kapitel 3 werden die ersten Ergebnisse aus den Lebensdauerversuchen besprochen. Es wird versucht, aus diesen Ergebnissen Schlüsse für die weiteren Versuche zu ziehen. Hauptgewicht wurde auf die Bestimmung des flächenbezogenen Massenverlustes, der Dickenabnahme und der Abtragungsrates sowie der rasterelektronen- und lichtmikroskopischen Auswertung gelegt.

2. PROGRAMM ZUR ERFASSUNG UND AUSWERTUNG DER MESSDATEN DER ZYKLUSTESTS

Zur Erfassung und Auswertung der Meßdaten wurden insgesamt drei Programme erstellt, die auf einem Laborrechner PDP 11/40 installiert sind. Die Steuerung der Programme nimmt der Benutzer über einen Bildschirm vor.

Programm TEST dient zur Aufnahme der Meßdaten. Programm THELLI gestattet es, Temperaturen einzelner Thermoelemente während eines laufenden Versuches auf den Bildschirm zu bringen und so den Versuchsablauf direkt zu kontrollieren. Programm AUSW nimmt die eigentliche Auswertung der aufgenommenen Daten vor.

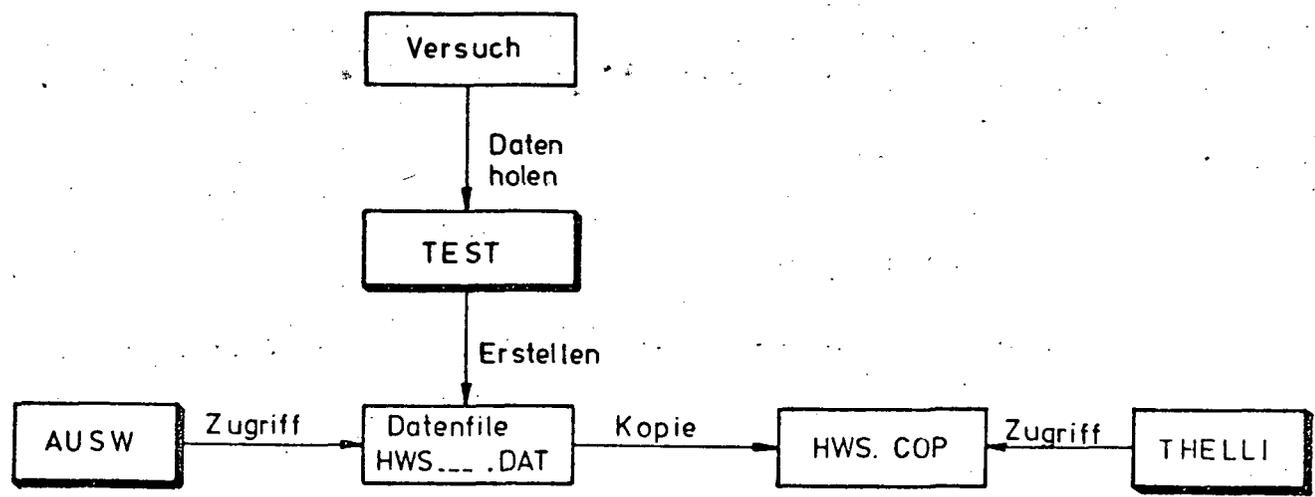


Bild 1: Zusammenhang zwischen den Programmen TEST, THELLI, AUSW

Das Zusammenwirken der Programme sei kurz anhand von Bild 1 erklärt: Die von TEST aufgenommenen Daten der Versuche werden auf einen File mit der Bezeichnung HWS\_\_\_.DAT geschrieben. (HWS bedeutet Hochtemperaturwärmespeicher, auf den drei bezeichneten Leerstellen steht die Versuchsnummer, DAT bezeichnet einen Datenfile.) Um während des Versuches den Verlauf der Temperatur eines Probebehälters kontrollieren zu können, kann von dem momentanen Zustand des Datenfiles eine Kopie erstellt werden, die mit HWS.COP bezeichnet wird. Von diesem File können mit THELLI zwei Temperaturverläufe von zwei verschiedenen Behältern (2 x 6 Thermoelemente) auf den Bildschirm gebracht werden. Das Programm AUSW wird erst benützt, wenn ein Datenfile vollständig beschrieben ist. AUSW greift direkt auf den Datenfile zu.

### 2.1. Programm TEST

Bild 2 zeigt ein Flußdiagramm des Programmes TEST. In TEST werden außer der Aufnahme der Meßwerte noch einige organisatorische Maßnahmen verarbeitet. Erste Eingabe ist die Meßnummer als 3-stellige Zahl (z.B. 001). Aufgrund der Meßnummer wird ein File erstellt, auf den die Meßwerte geschrieben werden. Der Name des Files ist HWS 001.DAT. Ein File ist unterteilt in einzelne Records, von denen vier als sogenannte Informations-Records dienen und die restliche Anzahl an Records bestimmt wird durch die beabsichtigte und vorher einzugebende Anzahl von Messungen während eines Versuches. Zweite Eingabe ist das Zeitintervall zwischen den einzelnen Meßpunkten. Zur Kontrolle wird der Filename, wie er mit der eingegebenen Meßnummer gebildet wurde, auf den Bildschirm ausgeschrieben.

Die nächste Operation ist die Entscheidung, ob ein schon vorhandener File eingelesen werden soll, oder ob ein neuer File erstellt wird. Wenn die Antwort "NEIN" ist, wird vom Programm das Unterprogramm INIT aufgerufen, und ein neuer File kann erstellt werden. Das Unterprogramm INIT bietet die Möglichkeit, den Belegungsplan der Öfen mit den verschiedenen Behältern festzuhalten. Insgesamt sechs Öfen werden jeweils drei Behälter zugeordnet, von denen jeder Behälter sechs Thermoelemente enthält. Durch Kennzeichnen der Thermoelemente mit 0 oder 1 wird dem Rechner mitgeteilt, ob das jeweilige Thermoelement abgefragt werden

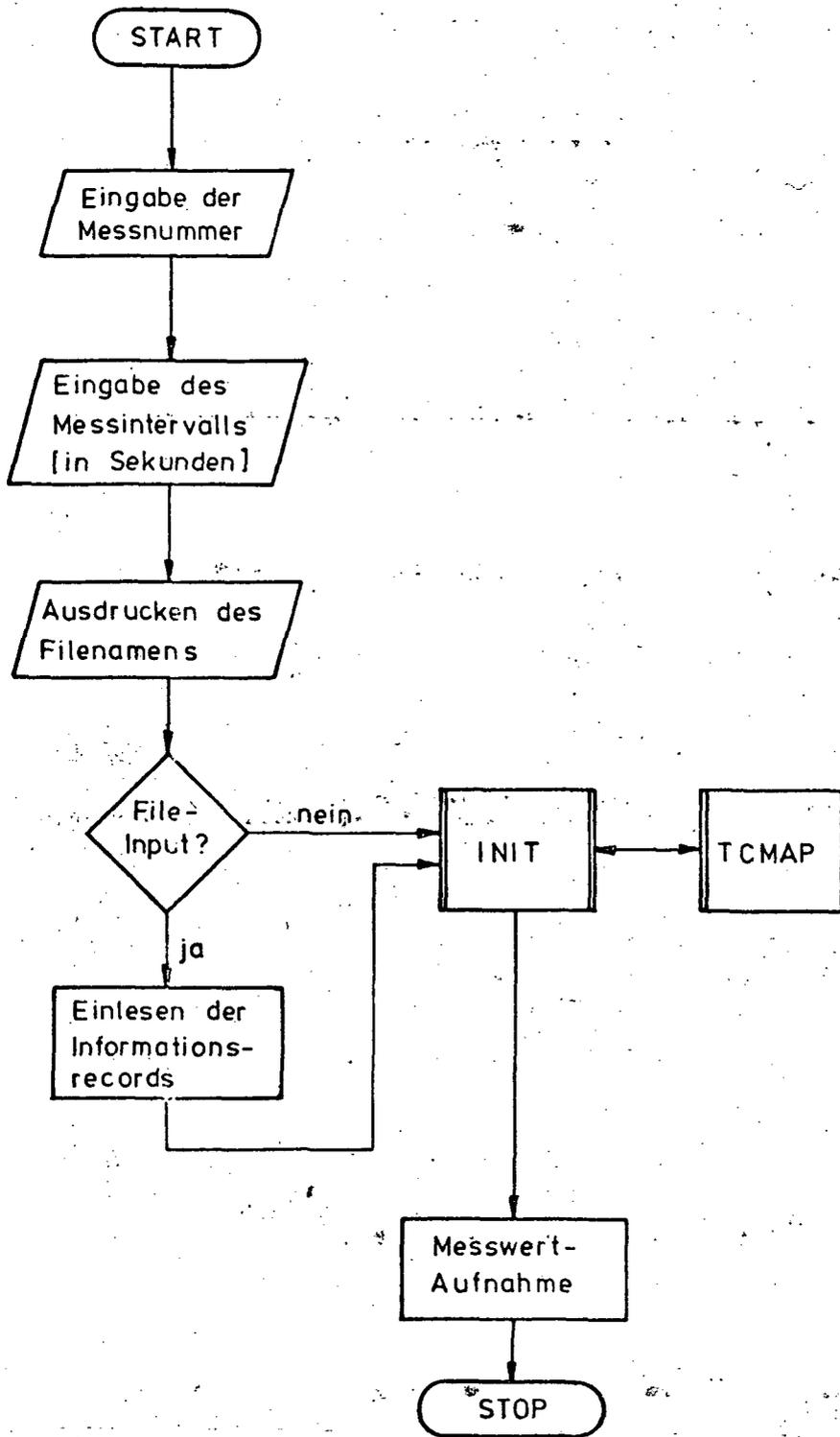


Bild 2: Flußschema Programm TEST

soll oder nicht. 0 bedeutet "NEIN", 1 bedeutet "ABFRAGEN". Die Speicherung dieser Information erfolgt auf dem Feld MASK. Danach wird von INIT das Unterprogramm TCMAP aufgerufen. TCMAP schreibt die Probennummern von 1 bis 18, die entsprechende, eingegebene Kombination Speichermaterial/Konstruktionswerkstoff und die sechs Thermoelemente zur Kontrolle auf den Bildschirm. Wenn die folgende Frage, ob der Belegungsplan in Ordnung ist, bejaht wird, geht das Programm in das Hauptprogramm TEST zurück. Bei "NEIN" bietet INIT die Möglichkeit, den Belegungsplan zu ändern. Z.B. kann ein Thermoelement, das bisher abgefragt wurde und sich jetzt von der Probe eventuell gelöst hat, mit einer "0" belegt werden, um überflüssige Übertragung von falschen Daten zu vermeiden. Wenn die erneut gestellte Frage, ob der Belegungsplan in Ordnung ist, mit "JA" beantwortet wird, geht INIT zurück in das Programm TEST. Erst dann können die Daten eingelesen und auf den File (z.B. HWS OO1.DAT) geschrieben werden.

## 2.2. Programm THELLI

THELLI bietet die Möglichkeit, Meßwerte aus einer laufenden Messung zu kontrollieren. Das Flußschema zeigt Bild 3. Da der File HWS\_\_\_.DAT laufend mit Daten beschrieben wird, muß vom momentanen Zustand des Files HWS\_\_\_.DAT eine Kopie - der File HWS.COP - erstellt werden. Der File HWS.COP wird in THELLI definiert. Außerdem wird ein File DRUCK.SCR angelegt, auf den später im Programm bei Wunsch die Werte, die auf den Bildschirm gelangen, geschrieben werden und auf einem Drucker ausgedruckt werden können.

Die vorhandenen Bildschirme erlauben es, 12 Temperaturen auf eine Zeile zu schreiben. Um das Programm leichter handhaben zu können, wurde darauf verzichtet, 12 beliebige Thermoelemente in verschiedenen Behältern anzusprechen. THELLI erlaubt es, zwei beliebige Behälter auszuwählen, deren sechs Thermoelemente auf den Bildschirm gebracht werden. Dazu ist es nötig, die Nummer des Ofens und die Nummer des Behälters einzugeben. Mit diesen zwei Angaben bestimmt THELLI die Nummer der Thermoelemente beider Behälter. Mit einer weiteren Eingabe werden die Meßnummern eingegeben, zwischen denen die gewünschten Temperaturen liegen.

Danach muß entschieden werden, ob die Temperaturen auch ausgedruckt werden sollen oder nur auf dem Bildschirm erscheinen sollen. Wenn Tempe-

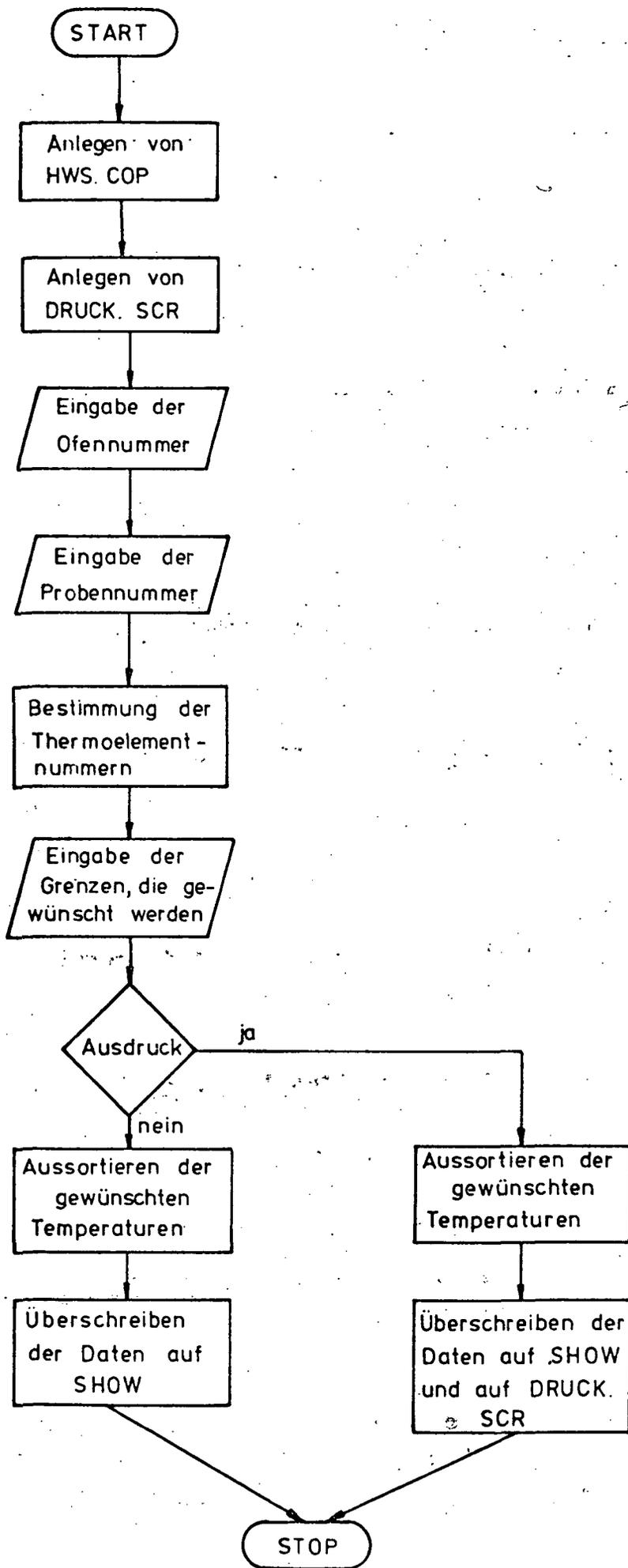


Bild 3: Flußschema Programm THELLI

raturen ausgedruckt werden sollen, wird ab hier alles, was auf dem Bildschirm erscheint, auf den File DRUCK.SCR geschrieben. Das Aussortieren der gewünschten Temperaturen geschieht folgendermaßen:

Auf dem File HWS.COP stehen zeilenweise 108 Temperaturen (18 Proben mit je 6 Thermoelementen). Eine Zeile entspricht einer Messung. Das Programm sortiert anhand der vorher bestimmten Thermoelementnummern die gewünschten Meßwerte aus und ordnet diese Werte auf ein Feld SHOW an. SHOW erscheint auf dem Bildschirm.

### 2.3. Programm AUSW

In Bild 4 wird das Flußschema von AUSW gezeigt. In AUSW werden die aufgenommenen Daten ausgewertet. Durch Einlesen der Meßnummer wird ein File-Name gebildet, der identisch mit einem Filenamem ist, der im Programm TEST gebildet wurde. In AUSW können jetzt Werte eingelesen werden, die in TEST aufgenommen wurden. Die Bildung des identischen Filenamens gestattet es, die Auswertung einer Messung zu jeder beliebigen Zeit vorzunehmen. Zur Kontrolle wird der gebildete Filename auf dem Bildschirm sofort wieder ausgedruckt.

Mit der Eingabe einer Ofennummer und einer Behälternummer werden die sechs Thermoelementnummern des Behälters bestimmt. Mit den ermittelten Thermoelementnummern wird anhand der in AUSW erstellten Maske MASK geprüft, ob die Thermoelemente gemessen wurden oder nicht. Thermoelemente, die nicht gemessen wurden, werden aussortiert und die gemessenen Thermoelemente werden in neuer Reihenfolge auf das Feld KLMASK geschrieben.

Mit Hilfe eines Plotprogrammes ist es möglich, die aufgenommenen Meßdaten und die Ergebnisse der Auswertung auf einen graphischen Bildschirm zu zeichnen.<sup>4)</sup> Dazu müssen die Files FLNO und FLNT angelegt werden. Auf FLNO

---

<sup>4)</sup> Das Plotprogramm ist Teil des Programmsystems RSYST III, das am IKE, Abteilung Datenverarbeitung und Numerik, entwickelt wurde.

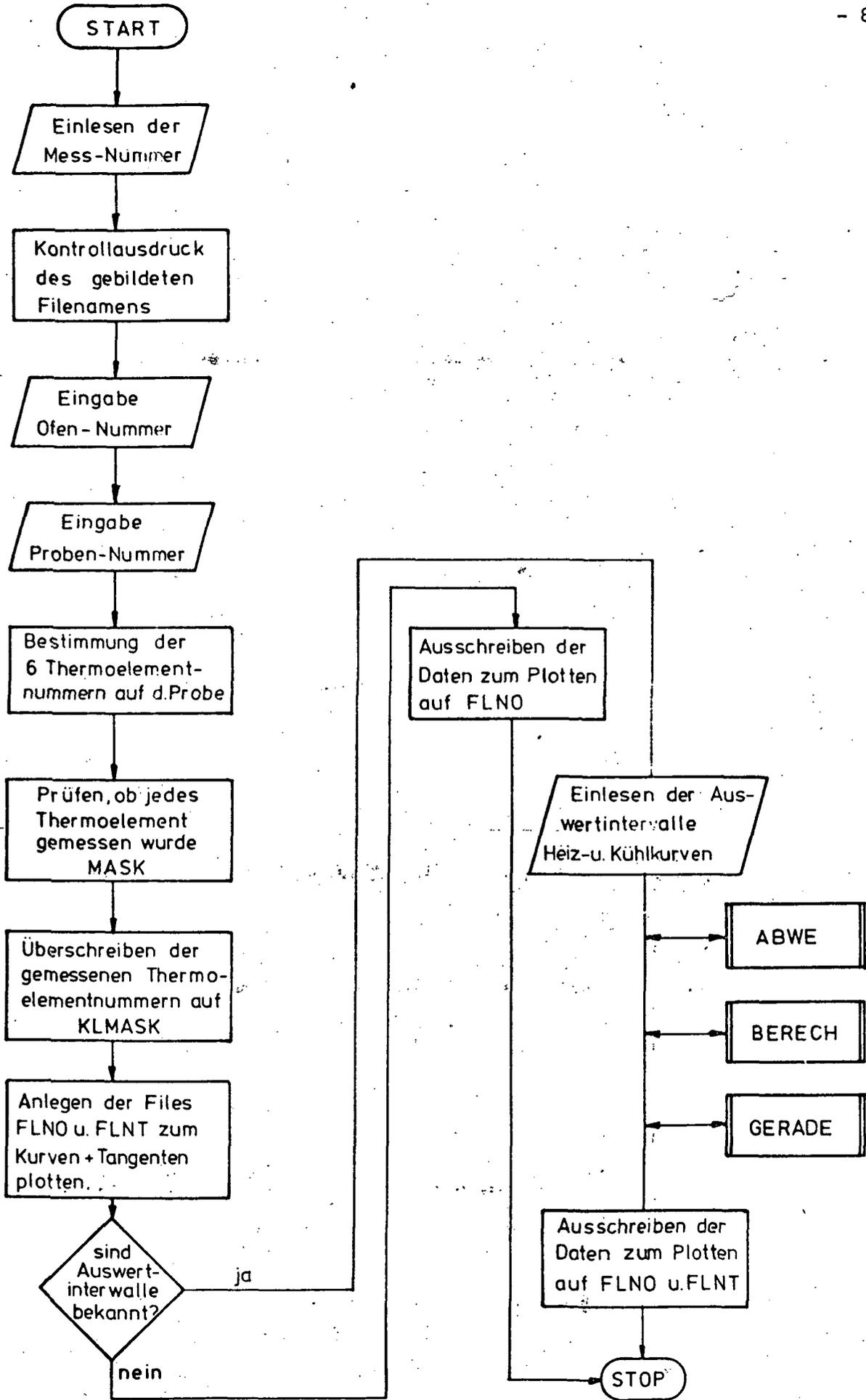


Bild 4: Flußschema Programm AUSW

werden Original-Meßwerte geschrieben, auf FLNT werden die berechneten Werte geschrieben.

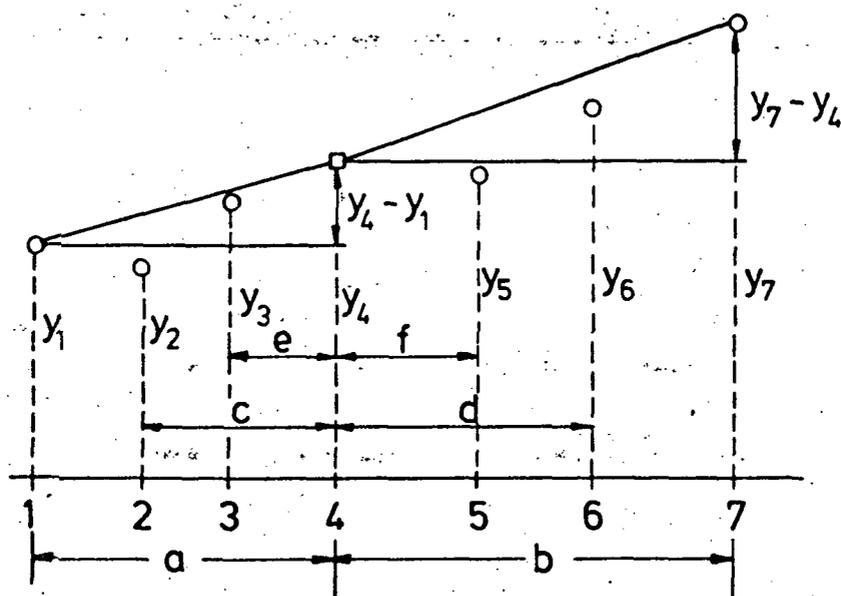
Danach teilt sich AUSW in zwei Äste. Der erste Ast behandelt den Fall, daß keine Auswertintervalle angegeben werden. Dann werden sämtliche aufgenommenen Meßwerte eines Thermoelementes auf FLNO geschrieben und können mit Hilfe des Plotprogrammes auf den Bildschirm gebracht werden. Aus der aufgezeichneten Meßkurve kann das auszuwertende Meßintervall bestimmt werden. Der zweite Ast ist für die endgültige Auswertung.

Ein Element der Zyklustests besteht aus einer Aufheizkurve und einer Abkühlkurve. Dem Programm AUSW können beide Intervalle - Schmelzen und Erstarren - eingegeben werden. Nach Einlesen beider Intervalle ruft AUSW das Unterprogramm BERECH auf. In BERECH wird Schmelzbeginn bzw. -ende und Schmelztemperatur auf der Aufheizkurve und Erstarrungsbeginn bzw. -ende und Erstarrungstemperatur des Speichermaterials auf der Abkühlkurve bestimmt.

BERECH bietet wahlweise zwei Möglichkeiten, die gewünschten Daten zu berechnen. Eine Möglichkeit ist die, wie sie im periodischen Bericht für den Zeitraum 01.01.1978 bis 30.06.1978 (IKE Bericht Nr. 5TF-258-78) beschrieben ist. Das Verfahren wurde nur dahingehend abgeändert, daß Ausreißer in den Meßpunkten durch den Wert eines Polynoms 3. Ordnung durch die gesamte Anzahl an Meßpunkten an dieser Stelle ersetzt werden. Durch die so "geglätteten" Meßwerte wird dann ein Polynom 5. Ordnung gelegt, dessen Wendepunkt bestimmt wird. Das Anlegen der Tangenten an die das Aufheizen und Abkühlen des Speichermaterials repräsentierenden Teile der Kurven wurde durch eine Geradennäherung ersetzt: Durch die Gesamtheit der Meßpunkte eines Teiles der Kurven bis zum Wendepunkt wird eine Gerade gelegt, die nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wird. Durch sukzessives Weglassen des jeweils dem Wendepunkt am nächsten liegenden Meßpunktes wird sich die Steigung der Geraden ändern. Wenn sich die Steigung der Geraden nicht mehr um ein bestimmtes Maß ändert, wird diese Gerade mit der Wendepunktstangente zum Schnitt gebracht.

Bei Meßkurven, die sich nicht gut durch Polynome beschreiben lassen, d.h. wenn das Polynom zu starken Schwingungen neigt, kann auf die zweite Mög-

lichkeit zurückgegriffen werden. Hier erfolgt eine numerische Differentiation, die anhand von Bild 5 erläutert werden soll.



$$\bar{y}'_{17} = \frac{y_4 - y_1}{a} \cdot \frac{b}{a+b} + \frac{y_7 - y_4}{b} \cdot \frac{a}{a+b}$$

$$\bar{y}'_{26} = \frac{y_4 - y_2}{c} \cdot \frac{d}{c+d} + \frac{y_6 - y_4}{d} \cdot \frac{c}{c+d}$$

$$\bar{y}'_{35} = \frac{y_4 - y_3}{e} \cdot \frac{f}{e+f} + \frac{y_5 - y_4}{f} \cdot \frac{e}{e+f}$$

$$y'_4 = \bar{y}'_{17} \cdot \frac{(a+b)^2}{(a+b)^2 + (c+d)^2 + (e+f)^2} + \bar{y}'_{26} \cdot \frac{(c+d)^2}{(a+b)^2 + (c+d)^2 + (e+f)^2} + \bar{y}'_{35} \cdot \frac{(e+f)^2}{(a+b)^2 + (c+d)^2 + (e+f)^2}$$

Bild 5: Ermittlung der gewichteten Steigung

Zur Bestimmung der Steigung einer Kurve in Punkt 4 werden drei Punkte vor und drei Punkte nach dem Punkt 4 benötigt. Bestimmt werden dazu die gewichteten Steigungen der Geraden zwischen den Punkten 1 und 7, 2 und 6, 3 und 5 bezüglich des Punktes 4. Die Ermittlung der gewichteten Steigung  $\bar{y}'_{17}$  zwischen den Punkten 1 und 7 bezüglich des Punktes 4 ist in Bild 5 dargestellt. Entsprechend werden die Steigungen  $\bar{y}'_{26}$  und  $\bar{y}'_{35}$  bestimmt. Die Steigung  $y'_4$  in Punkt 4 ist die Summe der gewichteten Steigungen, die ihrerseits wieder mit dem Quadrat des Abstandes der zwei zugehörigen Punkte gewichtet werden. Durch die doppelte Wichtung ist es nicht nötig, daß die Stützstellen äquidistant sind.

### 3. LEBENSDAUERVERSUCHE

#### 3.1. Versuchsdurchführung

Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsdurchführung erfolgte in dem ersten periodischen Bericht für den Zeitraum 01.01.1978 bis 30.06.1978 (IKE 5TF-258-78). Zwei Änderungen wurden vorgenommen. Von der Legierung CuNi30Fe konnten vom Hersteller im gewünschten Zeitraum keine Bleche geliefert werden. Es wurde stattdessen im Temperaturbereich 200 bis 450°C auf Empfehlung des Herstellerwerkes CuNi10Fe benützt. Im Temperaturbereich 600 bis 950°C mußte auf die Untersuchung des Werkstoffes X15CrNiSi2012 verzichtet werden, da auch hier Lieferschwierigkeiten eintraten. In Tabelle 1 sind für beide Temperaturbereiche die untersuchten Kombinationen Speichermaterialien/Konstruktionswerkstoffe mit den dazugehörigen Versuchstemperaturen aufgeführt.

Tab. 1: Untersuchte Kombinationen Speichermaterialien/Konstruktionswerkstoffe und Versuchstemperaturen

a) für Temperaturbereich 200 - 450°C

Speicher- materialien / Konstruktions- werkstoffe	Versuchstemperatur °C		
	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub> -NaCl
St35	280	355	-
13CrMo44	280	355	485
CuNi10Fe	-	355	485
NiCu30Fe	280	-	485

b) für Temperaturbereich 600 - 950°C

Speicher- materialien / Konstruktions- werkstoffe	Versuchstemperatur °C		
	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KF
X10CrNi AlTi3220	760	850	900
NiCr20Ti	760	850	900
NiCr15Fe	760	850	900

Die Proben mit Laufzeiten von 500, 1000 und 8000 h wurden bisher in die Öfen gegeben. Die Salze und Bleche wurden in Argon-Atmosphäre in einer Glove-Box eingefüllt. Die Abmessung der Bleche betrug 20 x 15 x 1,5 mm. Vor dem Einfüllen wurden die Bleche auf Schleifpapier 320 geschliffen, um für alle Proben eine einheitliche Oberfläche zu schaffen. Nach dem Füllen wurden die Behälter mit Elektronenstrahl zugeschweißt. Da die Schweißung in einer Vakuumkammer erfolgte, mußte das Argon aus den Behältern bis auf einen Druck von  $10^{-5}$  Torr abgepumpt werden.

Die Proben mit 500 h Laufzeit wurden inzwischen den Öfen entnommen. Die Behälter wurden vorsichtig aufgedreht und in der Glove-Box die Blechproben von den erstarrten Salzen getrennt. Die Bleche wurden mit und nach Entfernen der Korrosionsschicht gewogen. Die Differenz der beiden Gewichte soll Auskunft über den Umfang der Korrosionsschicht geben. In Übersichtsaufnahmen wurde das Aussehen der Oberflächen festgehalten. Danach wurden Schliffe für das Lichtmikroskop angefertigt und Proben für das Rasterelektronenmikroskop präpariert. Aus dem Gewicht ohne Korrosionsschicht wurde der flächenbezogene Massenverlust, die Dickenabnahme und die Abtragungsrate berechnet. An den Behältern sollen die Schweißung und die Korrosionsprodukte untersucht werden.

### 3.2. Ergebnisse

#### 3.2.1. Korrosionsverhalten im Temperaturbereich 200 bis 450°C

Mit der eutektischen Mischung  $KCl-ZnCl_2$  wurden die Werkstoffe St35, 13CrMo44 und NiCu30Fe kombiniert. In Tabelle 2 sind der oberflächenbezogene Massenverlust, die Dickenabnahme und die Abtragungsrate festgehalten.

Nach dem Bewertungsschema der Dechema-Werkstoff-Tabellen ist gegenüber  $KCl-ZnCl_2$  nur NiCu30Fe korrosionsbeständig. Die Abtragungsrate liegt deutlich unter  $0,1 \text{ mm/a}^{-1}$ . Am ungeeignetsten für diese Salzmischung ist der Kesselstahl 13CrMo44. Die Abtragungsrate beträgt bei diesem Werkstoff  $0,188 \text{ mm/a}^{-1}$ , was der Klassifikation "ziemlich beständig" entspricht. Auch St35 ist mit einer Abtragungsrate von  $0,121 \text{ mm/a}^{-1}$  nicht mehr korrosionsbeständig, sondern nur "ziemlich beständig". Die

Tab. 2: Oberflächenbezogener Massenverlust  $\Delta m_A$ , Dickenabnahme  $\Delta s$  und Abtragungsrate  $w$  der Kombinationen Speichermaterialien/Konstruktionswerkstoffe für den Temperaturbereich 200 - 450°C

Speicher- materialien  Konstruktions- werkstoffe	KCl-ZnCl <sub>2</sub>			NaNO <sub>3</sub>			MgCl <sub>2</sub> -NaCl		
	$\Delta m_A$ g m <sup>-2</sup>	$\Delta s$ µm	$w$ mm a <sup>-1</sup>	$\Delta m_A$ g m <sup>-2</sup>	$\Delta s$ µm	$w$ mm a <sup>-1</sup>	$\Delta m_A$ g m <sup>-2</sup>	$\Delta s$ µm	$w$ mm a <sup>-1</sup>
St35	54,12	6,89	0,121	8,66	1,1	0,019	-	-	-
13CrMo44	84,05	10,7	0,188	5,85	0,75	0,013	21,89	2,79	0,049
CuNi10Fe	-	-	-	32,67	5,87	0,103	+		
NiCu30Fe	19,05	2,16	0,038	-	-	-	354,5	40,05	0,702

+ ) nicht meßbar, zu starke Korrosion

Gewichte mit Korrosionsschicht deuten bei allen drei Werkstoffen auf einen sehr dünnen Korrosionsfilm. Es bestand nur ein sehr geringer Unterschied zwischen den Gewichten mit und ohne Korrosionsschicht.

Die Übersichtsaufnahmen der drei Werkstoffe, die einer  $KCl-ZnCl_2$ -Schmelze ausgesetzt waren, gaben keine eindeutigen Hinweise auf Korrosionsart bzw. Stärke der Korrosion. An allen Probenoberflächen war die Schleifstruktur nicht mehr erkennbar. Die Oberfläche von Stahl St35 erscheint leicht aufgeraut (Bild 6), während die des Kesselstahles 13CrMo44 auf großflächigen Angriff hin deutet (Bild 7). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verdeutlichen den unterschiedlichen Korrosionsangriff, den die beiden Stähle durch die Mischung  $KCl-ZnCl_2$  erlitten haben. Bild 8 zeigt einen Ausschnitt aus der Oberfläche des Stahles St35. Deutlich sind die bevorzugt angegriffenen Korngrenzen und muldenförmigen Abtragungen zu erkennen, während die korrodierte Oberfläche von 13CrMo44 reinen Flächenangriff zeigt (Bild 9). Die lichtmikroskopischen Untersuchungen brachten keine zusätzlichen Erkenntnisse über den Korrosionsangriff von  $KCl-ZnCl_2$  an diesen beiden Stählen. Die mikroskopischen Untersuchungen des Werkstoffes NiCu30Fe ergaben keine Hinweise auf lokalen Angriff, für eine Sichtbarmachung des Flächenangriffes war der Massenverlust zu gering.

Die Stähle St35 und 13CrMo44 sowie die Kupfer-Nickel-Legierung CuNi10Fe wurden zusammen mit  $NaNO_3$  untersucht. Nach 500 h zeigten die beiden Stähle einen sehr guten Korrosionswiderstand gegenüber  $NaNO_3$ . Der Massenverlust und damit die Abtragungsrate waren sehr gering (Tabelle 2). Sowohl die licht- als auch die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf einen größeren Korrosionsangriff. Als Beispiel soll eine Schliffaufnahme von Stahl St35 und eine Oberflächenaufnahme von Stahl 13CrMo44 dienen. Das angeätzte Gefüge von St35 (Bild 10) zeigt keinerlei Anzeichen von lokalem Angriff. Auch die angeschnittene Oberfläche besitzt einen glatten Verlauf und läßt auf keinen spezifischen Angriff schließen. Die Oberfläche des Stahls 13CrMo44 (Bild 11) zeigt die vor Versuchsbeginn angebrachte Schleifstruktur. Ein Korrosionsangriff ist nicht zu erkennen.

Anders verhielt sich die Legierung CuNi10Fe gegenüber  $NaNO_3$ . Die Abtragungsrate beträgt  $0,103 \text{ mm/a}^{-1}$ , dies bedeutet, daß CuNi10Fe nicht

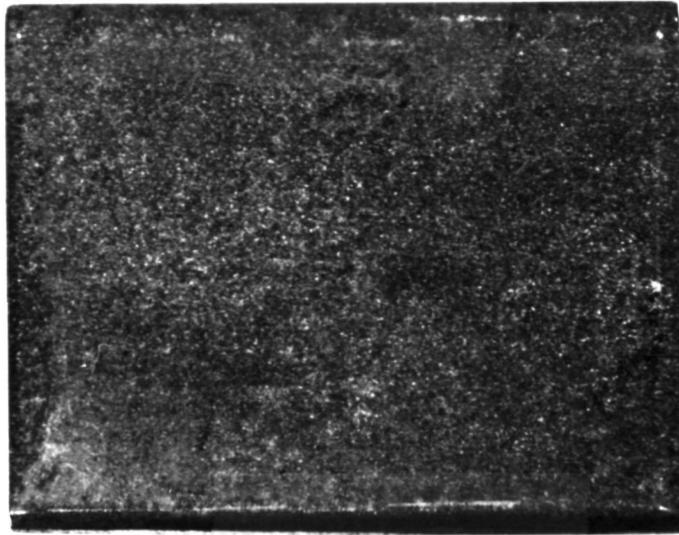


Bild 6: Oberfläche von Stahl St35 nach 500 h in  $\text{KCl-ZnCl}_2$  bei  $280^\circ\text{C}$ , 4,5 x



Bild 7: Oberfläche von Stahl 13CrMo44 nach 500 h in  $\text{KCl-ZnCl}_2$  bei  $280^\circ\text{C}$ , 4,5 x



Bild 8: Korngrenzenangriff und muldenförmige Abtragungen an St35 nach 500 h in KCl-ZnCl<sub>2</sub> bei 280°C, REM, 135 x

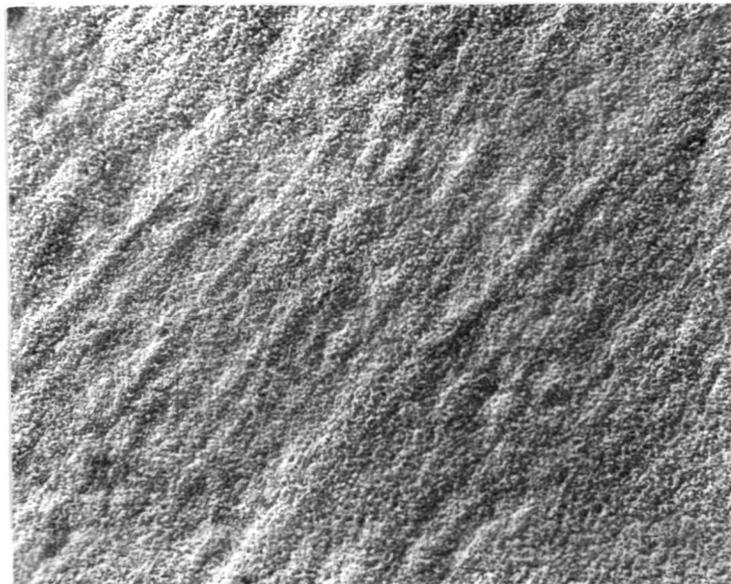


Bild 9: Flächenangriff an Stahl 13CrMo44 nach 500 h in KCl-ZnCl<sub>2</sub> bei 280°C, REM, 135 x

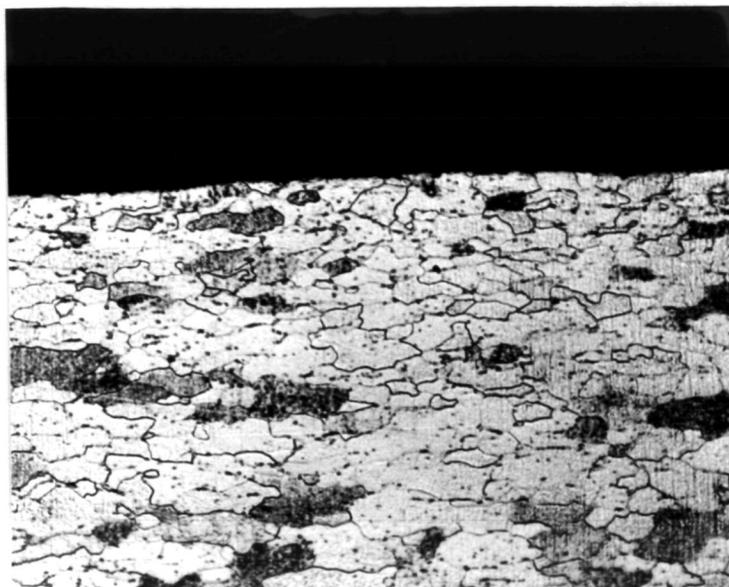


Bild 10: Stahl St35 nach 500 h in  $\text{NaNO}_3$  bei  $355^\circ\text{C}$ , angeätztes Gefüge, 180 x

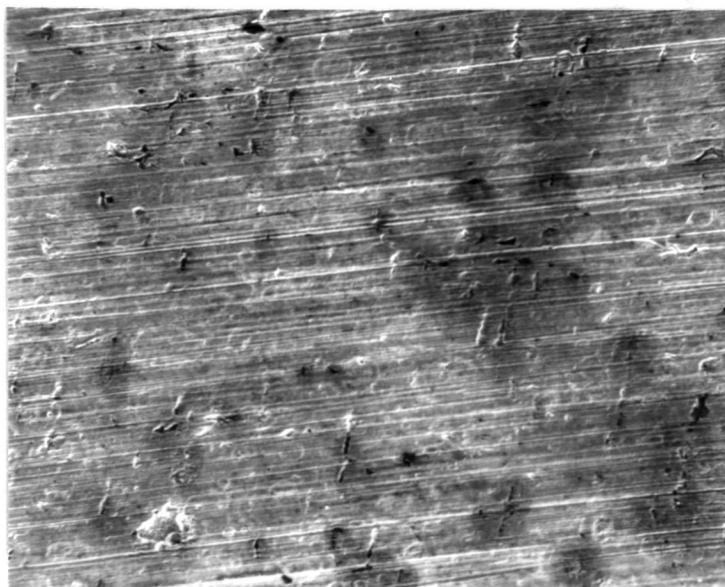


Bild 11: Oberfläche von Stahl 13CrMo44 nach 500 h in  $\text{NaNO}_3$  bei  $355^\circ\text{C}$ , REM, 135 x

korrosionsbeständig gegenüber  $\text{NaNO}_3$  ist. Die Oberfläche war stark aufgeraut (Bild 12). In REM-Aufnahmen wird deutlich, daß neben Zonen mit

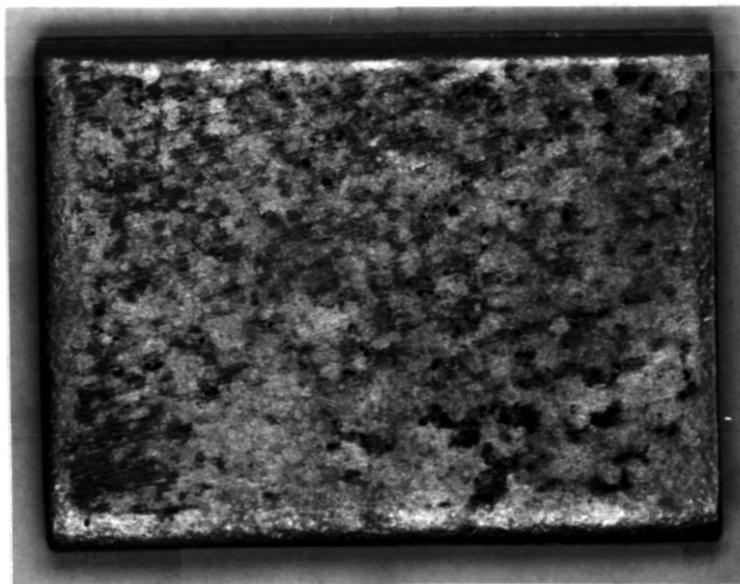


Bild 12: Oberfläche von Legierung CuNi10Fe nach 500 h in  $\text{NaNO}_3$  bei  $355^\circ\text{C}$ ,  
4,5 x

reinem Flächenangriff, auf denen z.T. noch die Schleifstruktur zu sehen ist, ausgedehnte flache Vertiefungen mit etwas stärker angegriffenen Korngrenzen vorliegen (Bild 13 und 14). Die Schliffbilder sowohl vom ungeätzten wie auch im geätzten Zustand gaben keine weiteren Auskünfte.

Von den CuNi10Fe-Behältern mit Laufzeit 8000 h ist einer nach 170 h Laufzeit undicht geworden. Die Untersuchung ergab, daß die Schweißung nicht einwandfrei war. Bild 15 zeigt das Schweißgefüge mit einem zur Außenwand verlaufenden Riß. Die aus diesem Behälter entnommene Blechprobe war durch die eingetretene Luft in Verbindung mit dem Salz sehr stark korrodiert (Bild 16). Diese Probe unterstreicht das unterschiedliche Verhalten, das Salze gegenüber den Konstruktionswerkstoffen im Beisein und in Abwesenheit von Luft haben. Bei Anwesenheit von Luft tritt eine sehr starke Korrosion ein.

Die Mischung  $\text{MgCl}_2$ - $\text{NaCl}$  erwies sich von allen Mitteltemperatur-Speichermaterialien am aggressivsten. Als einziger untersuchter Werkstoff besaß der Stahl 13CrMo44 eine Abtragungsrate, die der Klassifikation "korrosionsbeständig" genügt. Auf der Oberfläche befinden sich sehr flache

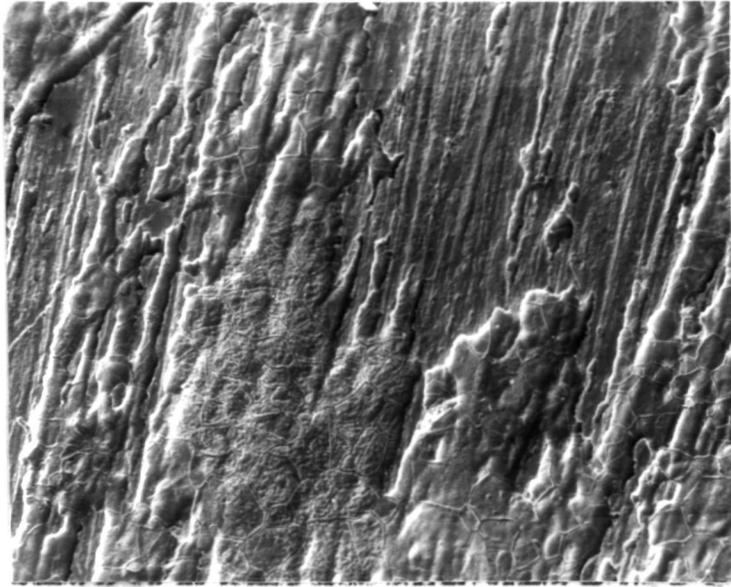


Bild 13: Oberfläche von der Legierung CuNi10Fe nach 500 h in  $\text{NaNO}_3$  bei  $355^\circ\text{C}$ , muldenförmige Vertiefungen mit angegriffenen Korngrenzen, REM, 135 x



Bild 14: Ausschnitt aus Bild 13, CuNi10Fe nach 500 h in  $\text{NaNO}_3$  bei  $355^\circ\text{C}$ , REM, 900 x

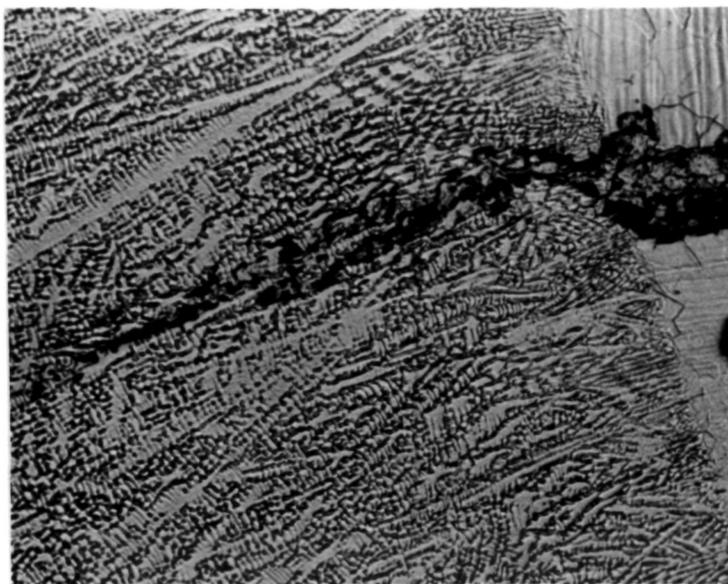


Bild 15: Schweißgefüge eines undichten CuNi10Fe-Behälters nach 170 h, 185 x

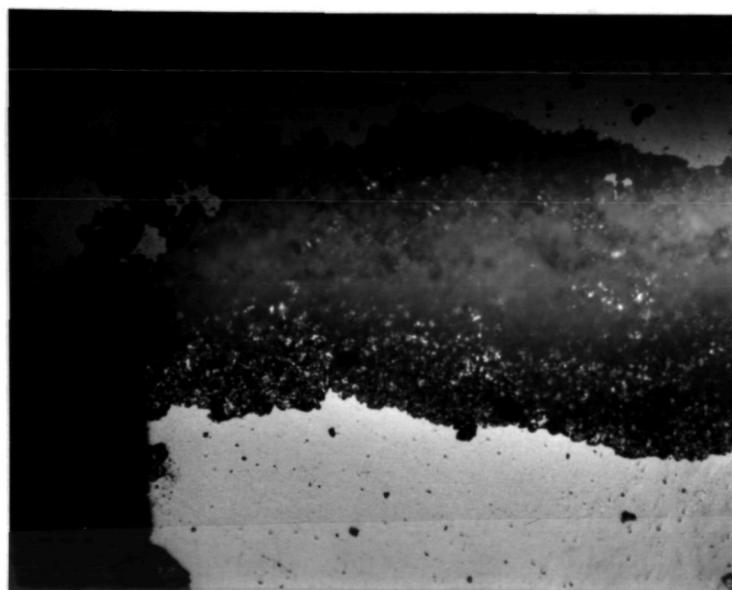


Bild 16: CuNi10Fe-Blechprobe aus undichtem Behälter, starke Korrosionszone nach Einwirkung von  $\text{NaNO}_3$  mit Luft bei  $355^\circ\text{C}$  nach 170 h, 185 x

muldenförmige Angriffsstellen (Bild 17), z.T. sind noch Reste von  $MgCl_2$ -NaCl-Kristallen vorhanden. Die Schleifstruktur ist noch schwach erkennbar.



Bild 17: Oberfläche von Stahl 13CrMo44 nach 500 h in  $MgCl_2$ -NaCl bei 485°C, flache Mulden,  $MgCl_2$ -NaCl-Kristalle, REM, 60 x

Die Legierung CuNi10Fe mußte nach 200 h aus dem Ofen genommen werden. Die Behälter waren sehr stark verzündert und zeilenförmig in Ziehrichtung des Behälterrohres aufgerissen (Bild 18). Das Gefüge eines nicht korrodierten Rohrabschnittes ist in Bild 19 wiedergegeben. Es liegt in Ziehrichtung eine zeilenförmige Struktur vor. Welche Ursache diese Struktur hat, konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Aber sicherlich hat diese Struktur Einfluß auf die Korrosionsrisse. Der Gewichtsverlust der Blechproben aus CuNi10Fe konnte nicht bestimmt werden, da die Korrosion der Salzmischung in Verbindung mit durch die Risse eingedrungener Luft zu weit fortgeschritten war.

Einen recht erheblichen Massenverlust in der Mischung  $MgCl_2$ -NaCl erlitt auch die Nickellegierung NiCu30Fe. Die Abtragungsrate beträgt  $0,712 \text{ mm/a}^{-1}$ . Wie Bild 20 zeigt, scheint es sich hierbei um Flächenabtrag zu handeln. An den Schliffen war keine lokale Korrosion ersichtlich, sondern eine beträchtliche Korrosionszone von 150 bis 180  $\mu\text{m}$  Stärke (Bild 21). Wahrscheinlich ist Salz in die Legierung eindiffundiert. Eine Bruchzone der



Bild 18: Behälter aus CuNi10Fe nach 200 h bei 485°C gefüllt mit  $MgCl_2$ -NaCl, Längsrisse in Behälterwand, 1,5 x



Bild 19: Gefüge eines Rohrabschnittes aus CuNi10Fe, nicht korrodiert, 350 x

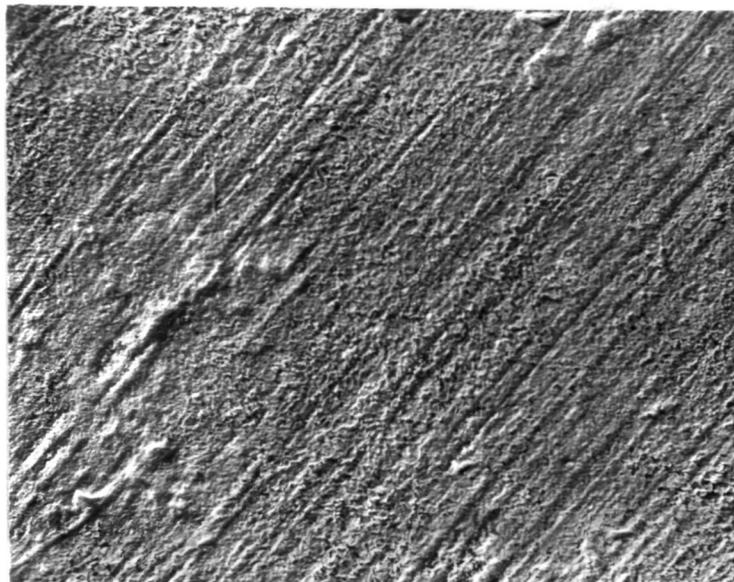


Bild 20: Oberfläche von NiCu30Fe nach 500 h in MgCl<sub>2</sub>-NaCl bei 485°C,  
Flächenangriff, REM, 135 x

Blechprobe wurde in Bild 22 festgehalten. Die Korrosionszone ist spröde gebrochen, während der Grundwerkstoff duktile Brucheigenschaften besitzt. Auch dies kann als Hinweis für das Eindiffundieren von Salz gewertet werden. Das Salz kann mit den Legierungsbestandteilen spröde Verbindungen bilden, die zu einer solchen Bruchform führen. Eine endgültige Aussage über die Korrosionsart der Kombination NiCu30Fe/MgCl<sub>2</sub>-NaCl kann erst gemacht werden, wenn Proben mit längerer Laufzeit untersucht sind.



Bild 21: Korrosionszone von NiCu30Fe nach 500 h in  $\text{MgCl}_2$ -NaCl bei  $485^\circ\text{C}$ , geätzt, 180 x

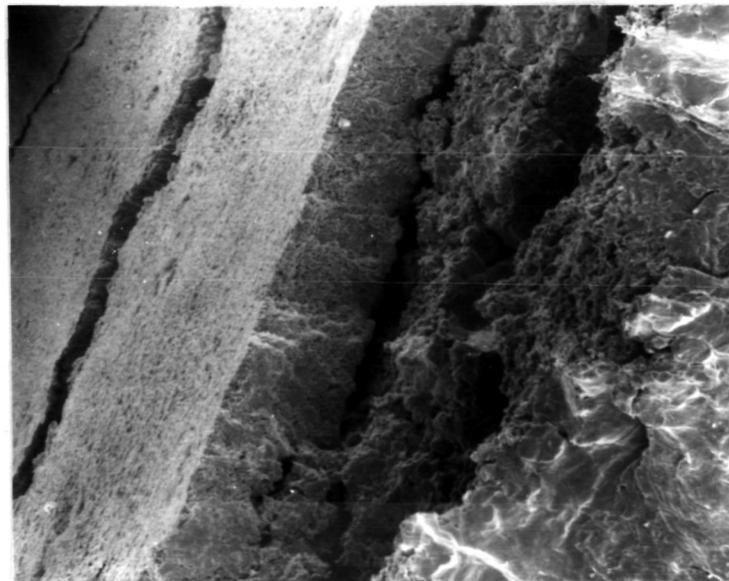


Bild 22: Bruchfläche von NiCu30Fe nach 500 h in  $\text{MgCl}_2$ -NaCl bei  $285^\circ\text{C}$ , REM, 180 x

### 3.2.2. Korrosionsverhalten im Temperaturbereich 600 bis 950°C

In Tabelle 3 sind der oberflächenbezogene Massenverlust, die Dickenabnahme und Abtragungsrate aller untersuchten Werkstoffe aufgeführt. Aus der Sicht des Massenverlustes und der daraus berechneten Abtragungsrate können alle untersuchten Kombinationen als verträglich bezeichnet werden. Sehr niedrige Werte in Verbindung mit allen Salzen wurden bei der Legierung NiCr15Fe gemessen. Die Differenz der Gewichte mit und ohne Korrosionsschicht war bei allen Werkstoffen sehr klein.

Die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ergaben allerdings Befunde, die auf einen teilweise beträchtlichen Einfluß der Salzschmelzen auf die Legierungen schließen lassen. Die Oberflächen der Legierungen sind nach 500 h in flüssigem  $MgCl_2$  alle mit festhaftenden dünnen Korrosionsschichten bedeckt, die sich sehr schwer entfernen lassen (Bild 23, 24 und 25). Die festhaftenden Korrosionsfilme deuten auf Reaktionen zwischen  $MgCl_2$  und den Legierungen, die sich auf tiefere Bereiche unter der Oberfläche auswirken, hin. Dies wurde in den lichtmikroskopischen Untersuchungen unterstrichen.

Die Schlifffbilder im ungeätzten und geätzten Zustand von Stahl X10CrNiAlTi3220 zeigen eine Reaktionszone (Diffusionszone) von 50 bis 60  $\mu m$  (Bild 26, 27 und 28). Diese Zone ist durchsetzt mit Ausscheidungen bzw. Reaktionsprodukten. Das Gefüge in der Reaktionszone ist wesentlich feinkörniger als im Grundwerkstoff, z.T. sind Korngrenzen und Körner nicht mehr zu erkennen. Ein bevorzugter Angriff an der Korngrenze fand nicht statt. Es wird angenommen, daß das Salz in die Legierung eindiffundiert ist. Eine endgültige Aussage über die Zusammensetzung dieser Zone kann erst nach einer Mikrosondenanalyse gemacht werden.

Auch die Legierung NiCr20Ti besaß nach 500 h in der  $MgCl_2$ -Schmelze eine Reaktionszone, die etwa 100  $\mu m$  betrug. Sie war sowohl am geätzten wie ungeätzten Schliff sichtbar (Bild 29, 30 und 31). Das angeätzte Gefüge des Grundwerkstoffes ist sehr feinkörnig und mit feinverteilten Ausscheidungen durchsetzt (Bild 30 und 31). Die Reaktionszone hat ein grobkörnigeres Gefüge ohne die feinverteilten Ausscheidungen. Direkt an der Oberfläche ist eine durchgehende Korrosionsschicht von etwa 10  $\mu m$ . Unter dieser Schicht befindet sich eine Zone mit groben Ausscheidungen

Tab. 3: Oberflächenbezogener Massenverlust  $\Delta m_A$ , Dickenabnahme  $\Delta s$  und Abtragungsrate  $w$  der Kombinationen Speichermaterialien/Konstruktionswerkstoffe für den Temperaturbereich 600 - 950°C

Speicher- materialien / Konstruktions- werkstoffe	MgCl <sub>2</sub>			NaCl			KF		
	$\Delta m_A$ g m <sup>-2</sup>	$\Delta s$ µm	$w$ mm a <sup>-1</sup>	$\Delta m_A$ g m <sup>-2</sup>	$\Delta s$ µm	$w$ mm a <sup>-1</sup>	$\Delta m_A$ g m <sup>-2</sup>	$\Delta s$ µm	$w$ mm a <sup>-1</sup>
X10CrNi AlTi3220	24,96	3,12	0,054	7,32	0,91	0,016	12,1	1,51	0,026
NiCr20Ti	27,64	3,29	0,057	+)			6,74	0,81	0,014
NiCr15Fe	5,13	0,94	0,009	4,7	0,55	0,009	8,79	1,05	0,018

+) kein Massenverlust meßbar, sehr dünne schwarze Korrosionsschicht

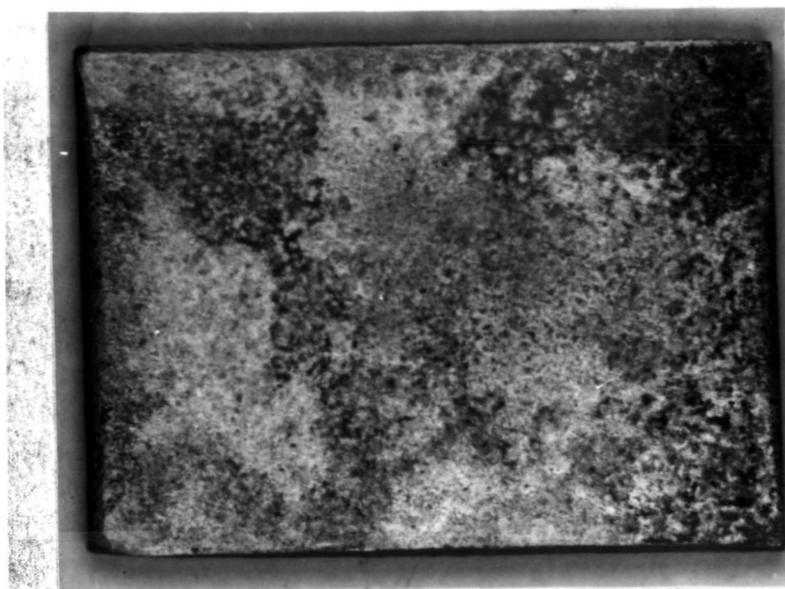


Bild 23: Oberfläche von Stahl X10CrNiAlTi3220 nach 500 h in  $\text{MgCl}_2$  bei  $760^\circ\text{C}$ , 4,5 x

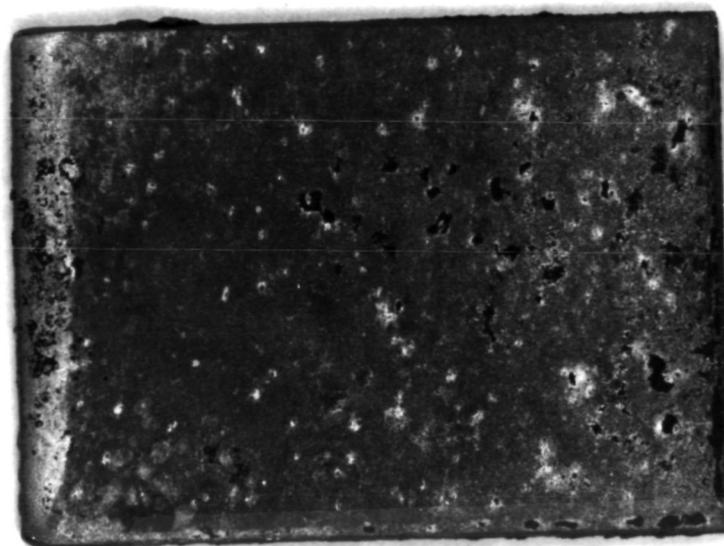


Bild 24: Oberfläche der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in  $\text{MgCl}_2$  bei  $760^\circ\text{C}$ , 4,5 x

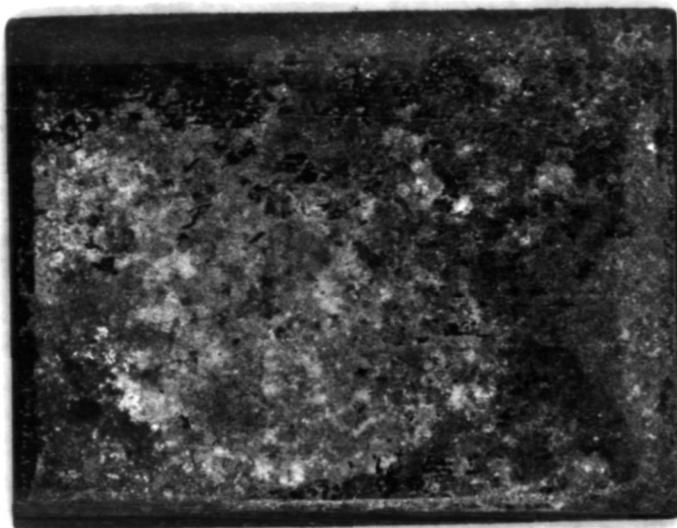


Bild 25: Oberfläche der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in MgCl<sub>2</sub> bei 760°C, 4,5 x

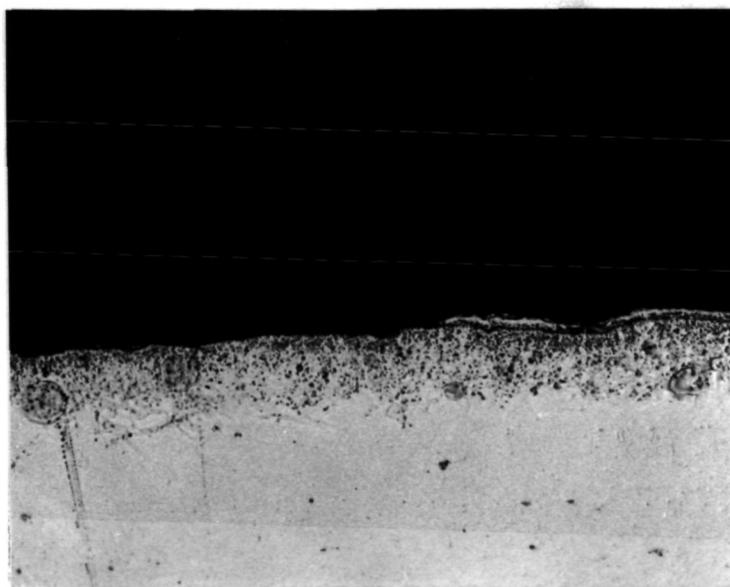


Bild 26: Schliffbild des Stahles X10CrNiAlTi3220 nach 500 h in MgCl<sub>2</sub> bei 760°C, Reaktionszone, 110 x

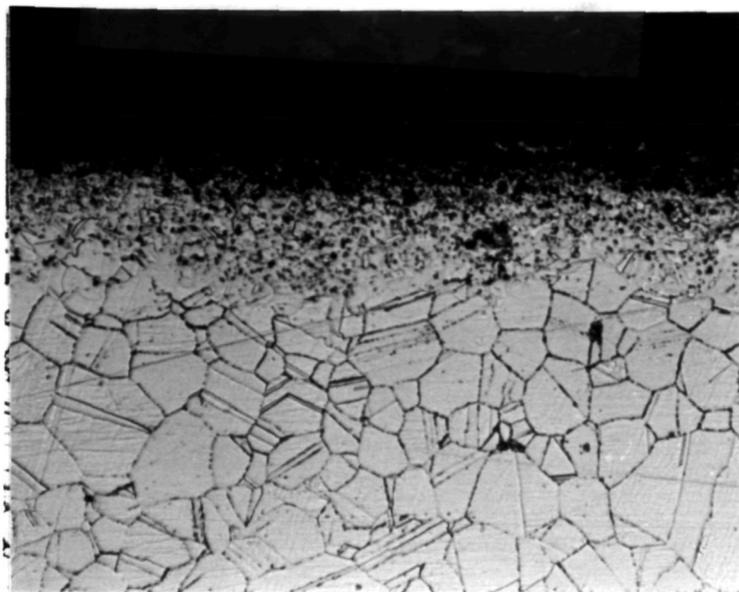


Bild 27: Angeätztes Gefüge von Stahl X10CrNiAlTi3220 nach 500 h in  $MgCl_2$  bei  $760^{\circ}C$ , 180 x

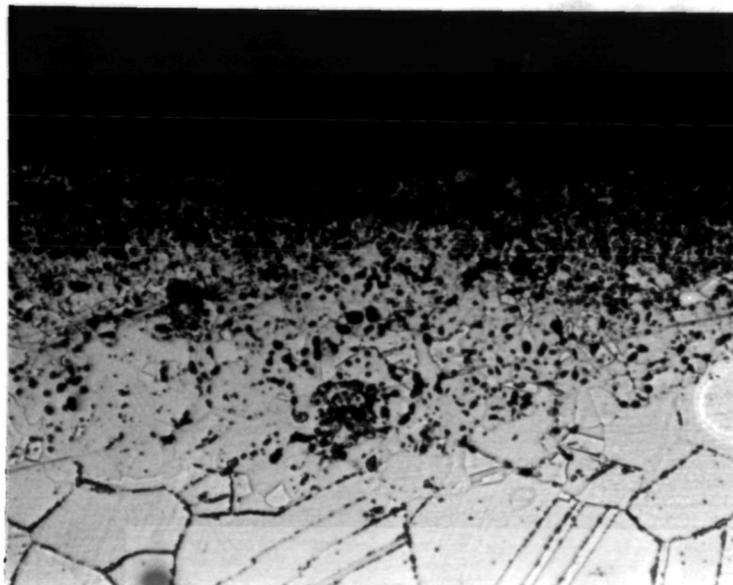


Bild 28: Ausschnitt aus Bild 27, 350 x

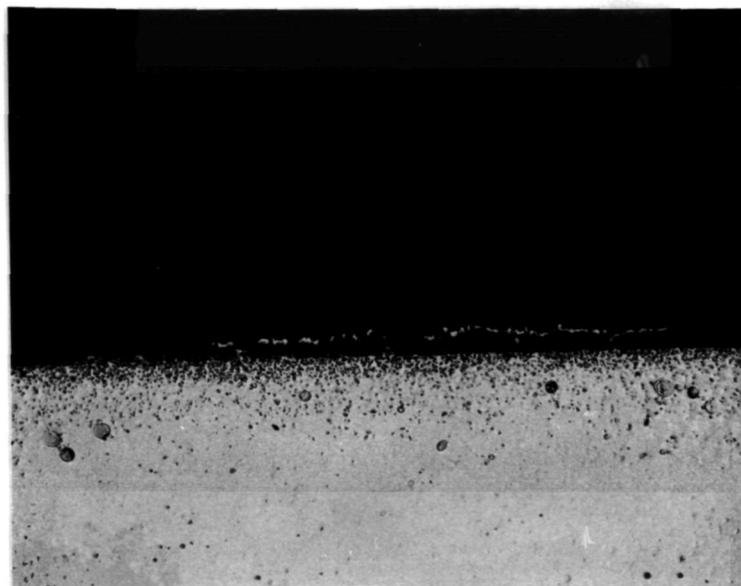


Bild 29: Schliffbild der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in  $MgCl_2$  bei  $760^{\circ}C$ , 110 x

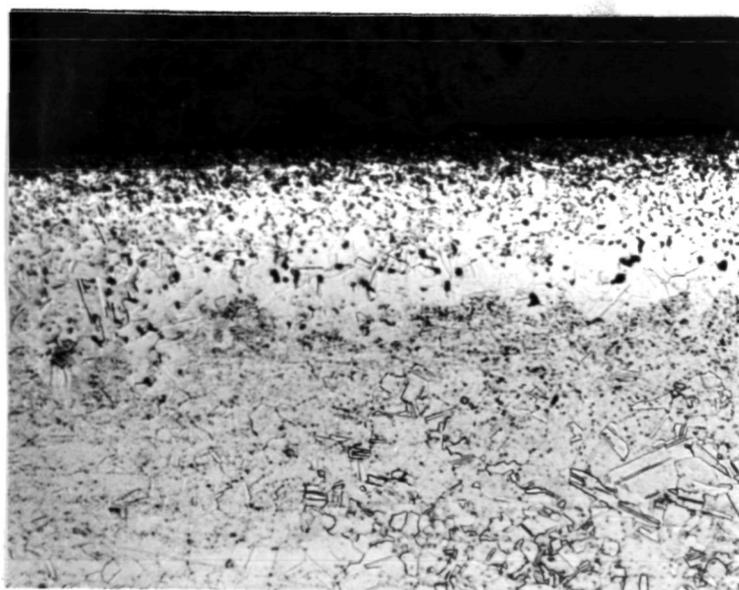


Bild 30: Angeätztes Gefüge der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in  $MgCl_2$  bei  $760^{\circ}C$ , 180 x

bzw. Reaktionsprodukten. Auch hier kann es sich um eindiffundiertes Salz handeln, was allerdings auch nur in einer Mikrosondenanalyse geklärt werden kann.

Die gleiche Erscheinung wie NiCr20Ti zeigt NiCr15Fe in  $MgCl_2$  nach 500 h. Auch hier hat sich eine Reaktionszone von etwa 100  $\mu m$  Tiefe gebildet. Diese Zone zeigt sich im ungeätzten und geätzten Schliffbild (Bild 32 bis 34). Das Gefüge des Grundwerkstoffes ist auch bei dieser Legierung mit feinen Ausscheidungen durchsetzt, die in der Reaktionszone fehlen. Die Oberfläche ist mit einer dichten Korrosionsschicht von etwa 10  $\mu m$  bedeckt. Unter dieser Schicht haben sich grobe Ausscheidungen bzw. Reaktionsprodukte gebildet, deren Verteilungsdichte in Richtung Übergang Reaktionszone/Grundwerkstoff kleiner wird. In den Übergangszonen beider Legierungen scheinen sich kleine Hohlräume zu befinden. Vertiefte Untersuchungen müssen klären, ob es sich tatsächlich um solche handelt oder sehr grobe Ausscheidungen.

Nach 500 h in NaCl bei 850°C konnte an allen drei Werkstoffen nur ein sehr geringer Massenverlust gemessen werden. Während die Oberfläche des Stahles X10CrNiAlTi3220 metallisch wirkt (Bild 35), ist die Oberfläche der Nickellegierung NiCr20Ti mit einer schwarzen Korrosionsschicht überzogen (Bild 36). Auch in den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte kein Korrosionsangriff durch NaCl bei diesen beiden Werkstoffen gefunden werden. Die angeätzten Gefüge zeigen allerdings, daß beide Legierungen eine Reaktionszone an der Oberfläche besaßen. In Stahl X10CrNiAlTi3220 besitzt diese Zone ein feinkörniges Gefüge, an dessen Korngrenzen sich die Reaktionsprodukte angelagert haben (Bild 37). Der Grundwerkstoff ist grobkörnig ohne Ausscheidung, weder an Korngrenzen noch im Korninneren. Die Zone ist etwa 20 bis 30  $\mu m$  tief. Die Reaktionszone in der Nickellegierung NiCr20Ti ist wie bei der Probe in  $MgCl_2$  ausscheidungsfrei, während im Grundwerkstoff feinverteilte Ausscheidungen vorliegen (Bild 38). Allerdings fehlen in der Reaktionszone die groben Ausscheidungen und die dichte ausgeprägte Korrosionsschicht an der Oberfläche. Der Oberflächenfilm (Bild 36) muß demzufolge sehr dünn sein. Die Tiefe der gesamten Reaktionszone beträgt 50 bis 60  $\mu m$ .

Trotz des sehr geringen Massenverlustes der Legierung NiCr15Fe in NaCl ist die Oberfläche aufgeraut (Bild 39). Neben den Aufrauungen finden

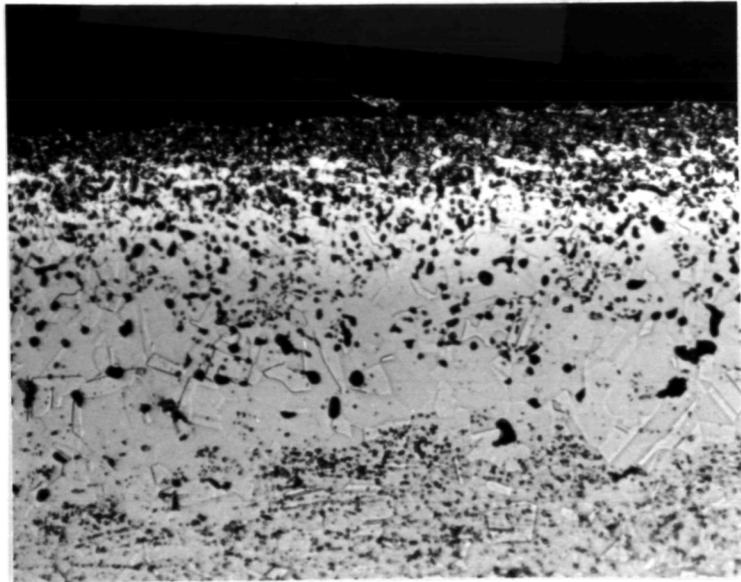


Bild 31: Ausschnitt aus Bild 30, 350 x

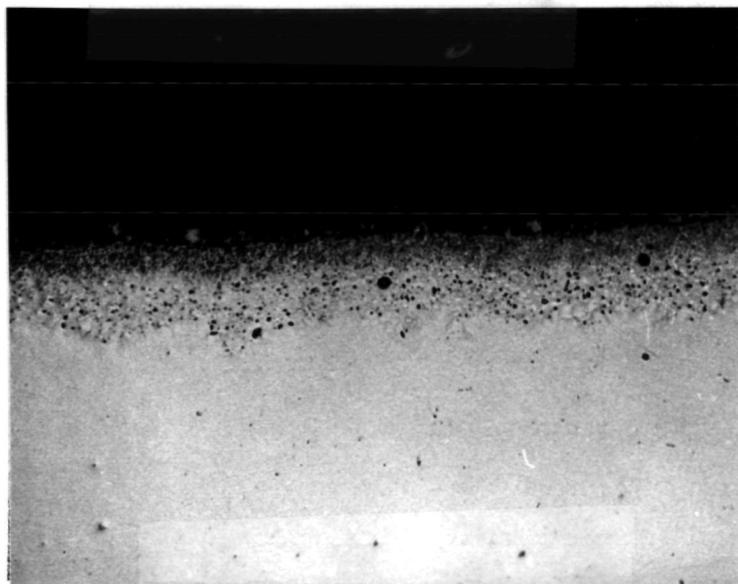


Bild 32: Schlifffbild der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in MgCl<sub>2</sub> bei 760°C, 110 x



Bild 33: Angeätztes Gefüge der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in  $\text{MgCl}_2$  bei  $760^\circ\text{C}$ , 180 x

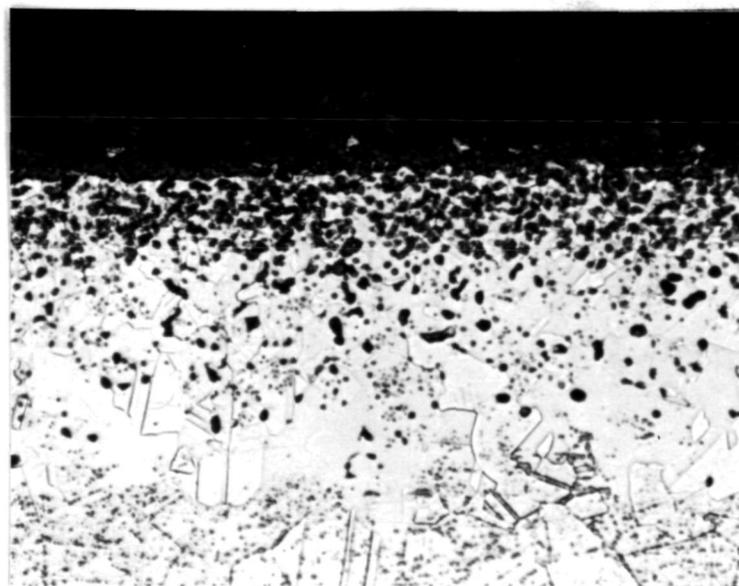


Bild 34: Ausschnitt aus Bild 33, 350 x

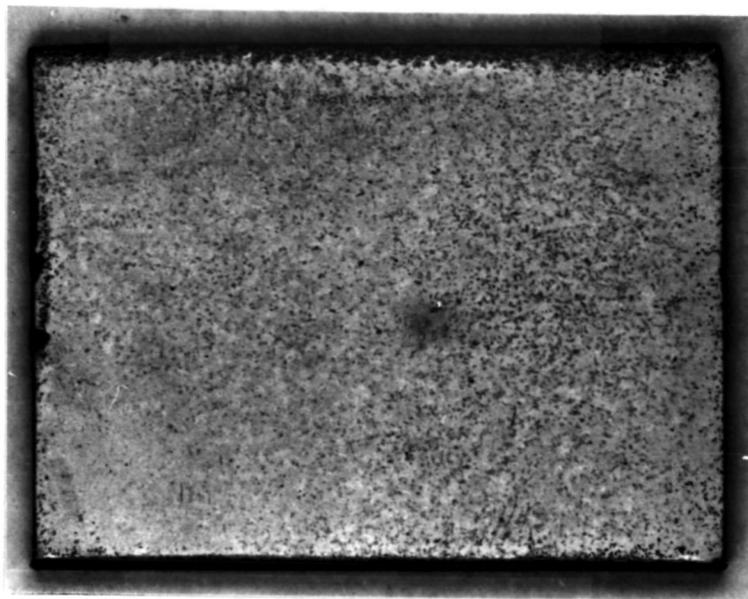


Bild 35: Oberfläche des Stahles X10CrNiAlTi3220 nach 500 h in NaCl bei 850°C, 4,5 x

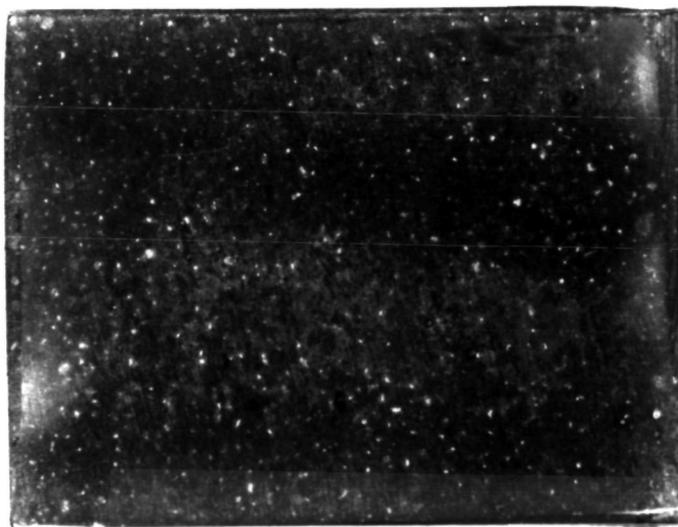


Bild 36: Oberfläche der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in NaCl bei 850°C, 4,5 x

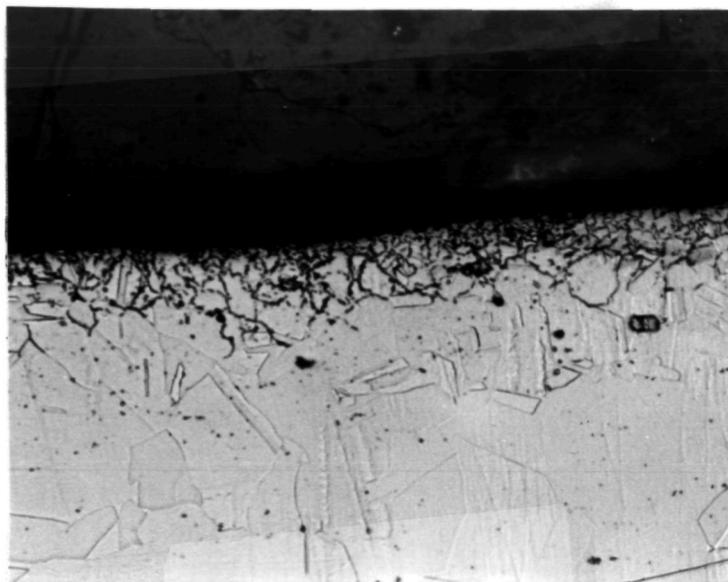


Bild 37: Angeätztes Gefüge des Stahles X10CrNiAlTi3220 nach 500 h in NaCl bei 850°C, 350 x

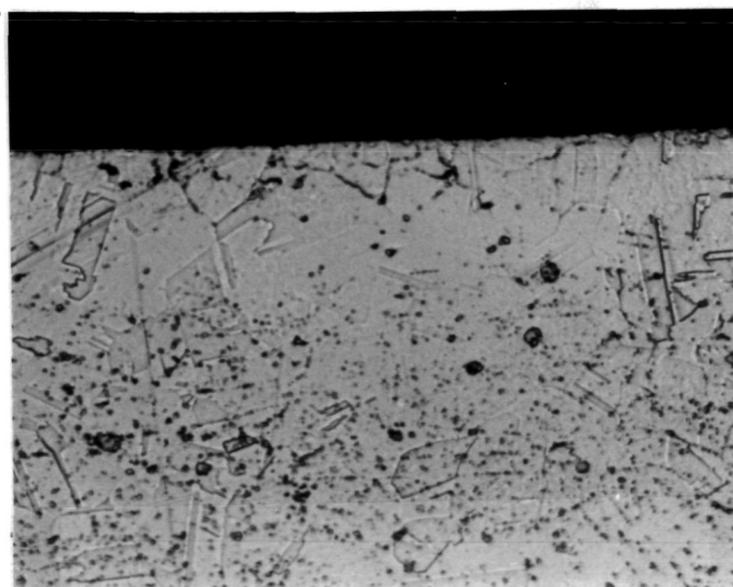


Bild 38: Angeätztes Gefüge der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in NaCl bei 850°C, 350 x

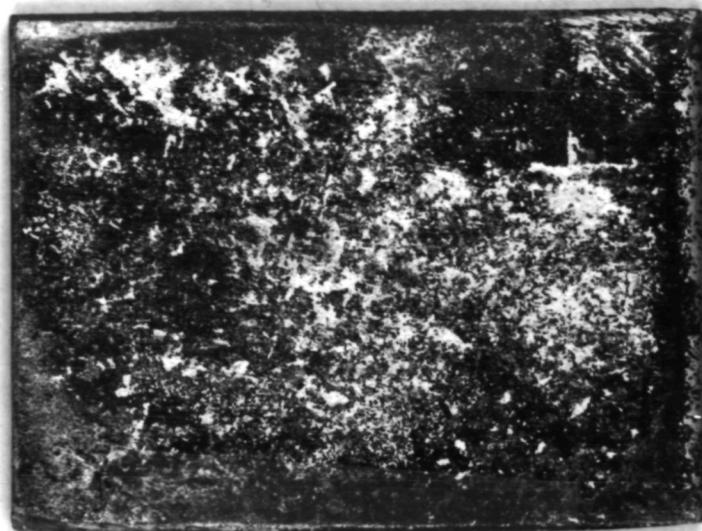


Bild 39: Oberfläche der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in NaCl bei 850°C,  
4,5 x

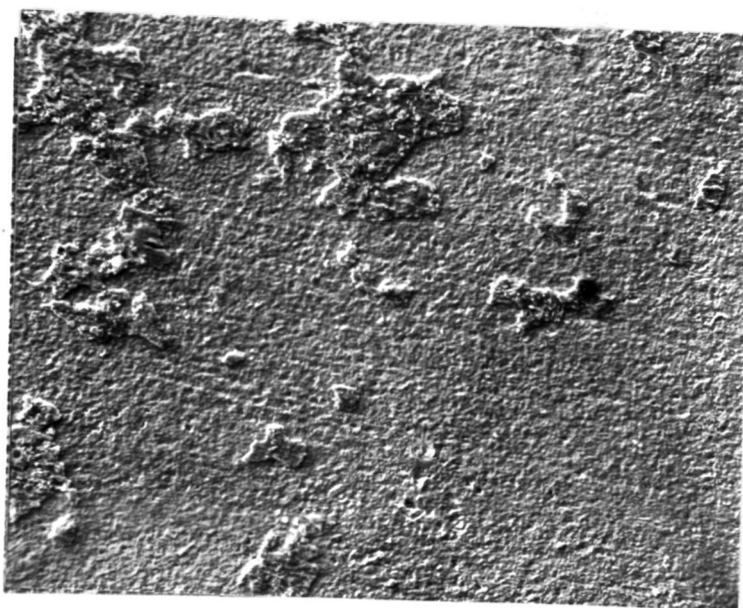


Bild 40: Oberflächenausschnitt der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in NaCl  
bei 850°C, REM, 135 x

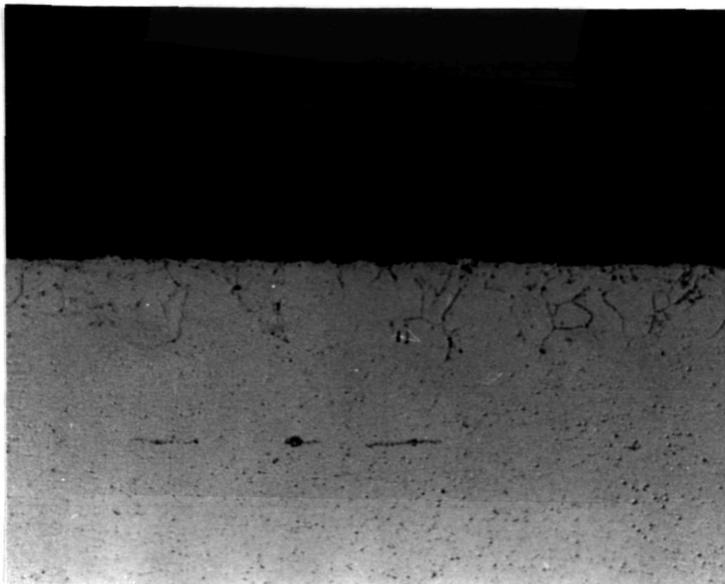


Bild 41: Schliffbild der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in NaCl bei 850°C,  
110 x

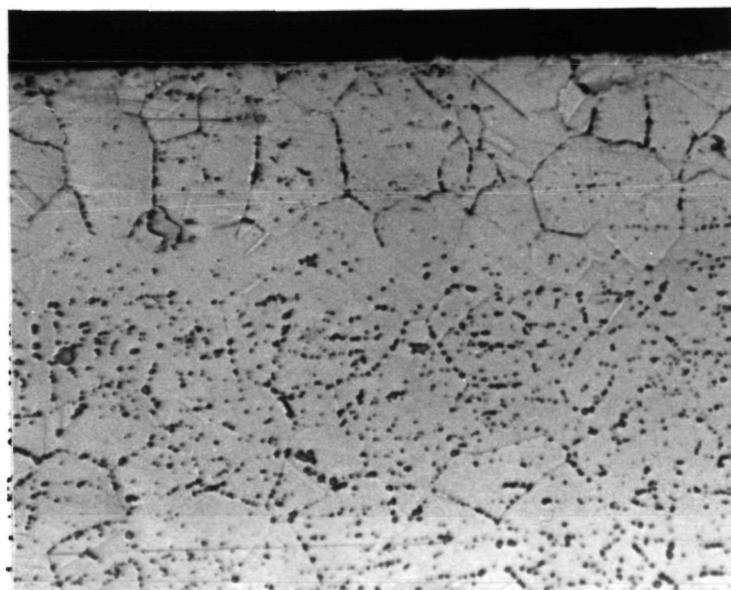


Bild 42: Angeätztes Gefüge der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in NaCl bei  
850°C, 350 x

sich Teile eines Korrosionsfilmes, der, wie die Schliffaufnahmen zeigen, sehr dünn ist. In einem Oberflächenausschnitt (Bild 40) ist flache muldenförmige Abtragung neben großen Bereichen reinen Flächenangriffes, auf denen die Schleifstruktur noch schwach erkennbar ist, sichtbar. Auch mit NaCl hat sich bei dieser Legierung eine Reaktionszone gebildet. Diese Zone, die sowohl im ungeätzten wie auch im geätzten Zustand zu sehen ist, besitzt eine Tiefe von 80 bis 90  $\mu\text{m}$  (Bild 41 und 42). In dieser Reaktionszone treten die Korngrenzen stark hervor. An ihnen haben sich Reaktionsprodukte abgelagert, und teilweise scheinen die Korngrenzen mit Löchern durchsetzt zu sein. Im Korninneren finden sich keine Ausscheidungen im Gegensatz zum Grundwerkstoff. Aber auch im Grundwerkstoff haben sich die Ausscheidungen bevorzugt an den Korngrenzen angereichert, was bei der Probe, die  $\text{MgCl}_2$  ausgesetzt war, nicht der Fall war. Das Gefüge in der Reaktionszone ist grobkörniger als im Grundwerkstoff.

Auch in Verbindung mit KF war bei allen drei untersuchten Werkstoffen der Massenverlust sehr gering. Die Oberfläche des Stahles X10CrNiAlTi3220 hat auch hier metallischen Charakter. Im Schliffbild zeigt sich allerdings ein deutlich anderes Verhalten als bei den Proben mit  $\text{MgCl}_2$  und NaCl (Bild 43). An der Oberfläche hat sich eine 15 bis 20  $\mu\text{m}$  starke Reaktionsschicht gebildet, in der weder Ausscheidungen noch Korngrenzen erkennbar sind.

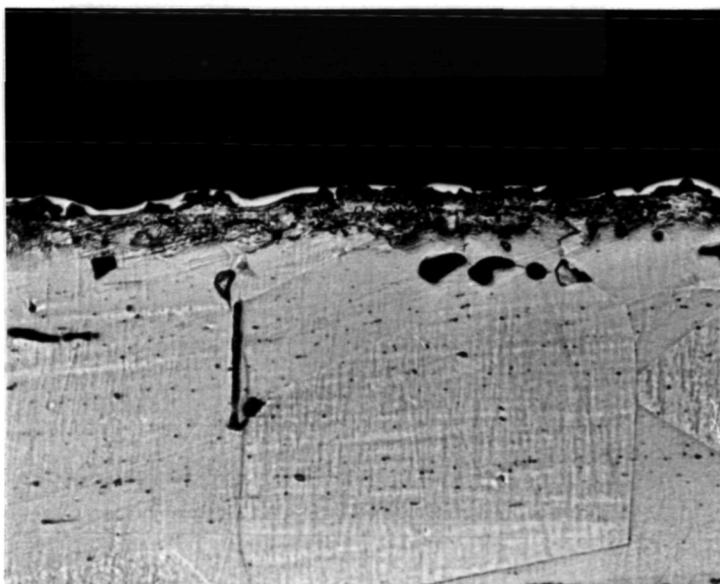


Bild 43: Angeätztes Gefüge des Stahles X10CrNiAlTi3220 nach 500 h in KF bei 900°C, 350 x

Unter dieser Schicht befinden sich größere Löcher im Gefüge. Das Gefüge des Grundwerkstoffes hat sich durch Sekundärrekristallisation stark vergrößert.

Die Legierung NiCr20Ti ist mit einer dünnen Korrosionsschicht bedeckt, die mit Rissen durchzogen ist (Bild 44). Unter dieser Korrosionsschicht ist die Probe mit bandförmig aneinandergereihten Hohlräumen durchsetzt (Bild 45), an die sich eine 50 bis 60  $\mu\text{m}$  starke Reaktionszone anschließt, in der die feinen Ausscheidungen des Grundwerkstoffes fehlen (Bild 46).

Auch die Legierung NiCr15Fe besaß an der Oberfläche keine Anzeichen von Korrosionsangriff. Aber auch hier wurde eine Reaktionszone im angeätzten Schliffbild sichtbar (Bild 47). In dieser Zone von 50 bis 60  $\mu\text{m}$  Tiefe ist das Gefüge wesentlich grobkörniger als im Grundwerkstoff. Die Reaktionszone unter der Oberfläche ist durchsetzt mit groben Ausscheidungen oder Hohlräumen, was durch weitere Untersuchungen geklärt werden muß. Die Ausscheidungen im Grundwerkstoff sind nicht bevorzugt an den Korngrenzen angelagert, wie bei der Probe mit NaCl.

### 3.3. Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die im folgenden aus den Ergebnissen der Proben mit 500 h Laufzeit gezogenen Schlußfolgerungen müssen mit Vorsicht zur Kenntnis genommen werden. Endgültige Aussagen können erst gemacht werden, wenn längere Laufzeiten abgeschlossen sind.

Im Temperaturbereich 200 bis 450<sup>o</sup>C wurden sehr unterschiedliche Massenverluste gemessen. Die daraus berechnete Abtragsrate, die zur Bewertung der Werkstoffe untereinander herangezogen wird, wies deshalb oft größere Differenzen zwischen den verschiedenen Werkstoffen in Verbindung mit dem gleichen Salz auf.

Betrachtet man allein die Abtragsrate, dann ist die Legierung NiCu30Fe mit KCl-ZnCl<sub>2</sub> auf jeden Fall verträglich, während dies für die beiden Stähle St35 und 13CrMo44 nur bedingt gilt. In den mikroskopischen Untersuchungen wurde der Befund aus dem gemessenen Gewichtsverlust für NiCu30Fe voll bestätigt, da hier kein lokaler Angriff vorlag. [Auch 13CrMo44 kann, da an diesem Stahl reiner Flächenabtrag gefunden wurde, nach den mikros-

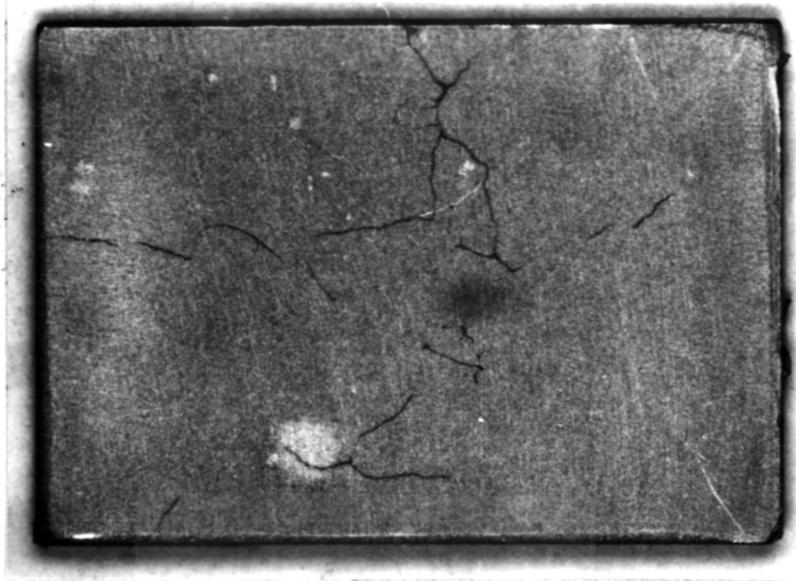


Bild 44: Oberfläche der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in KF bei 900°C,  
4,5 x

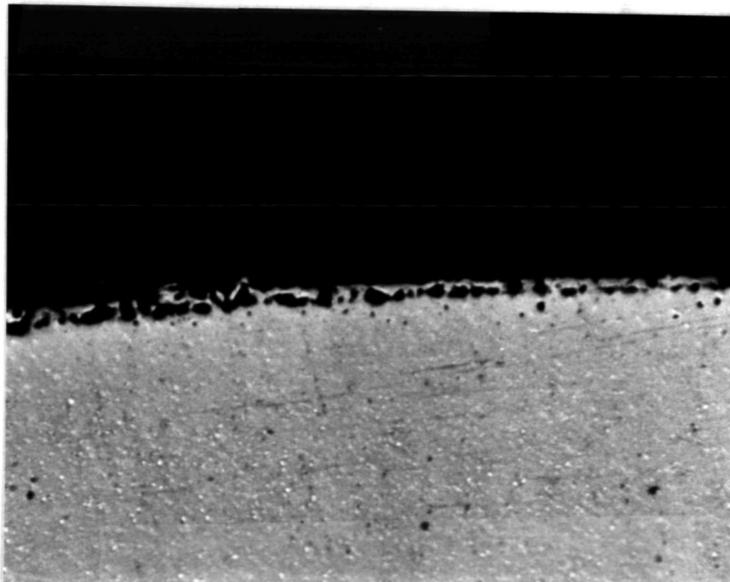


Bild 45: Schliffbild der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in KF bei 900°C,  
180 x

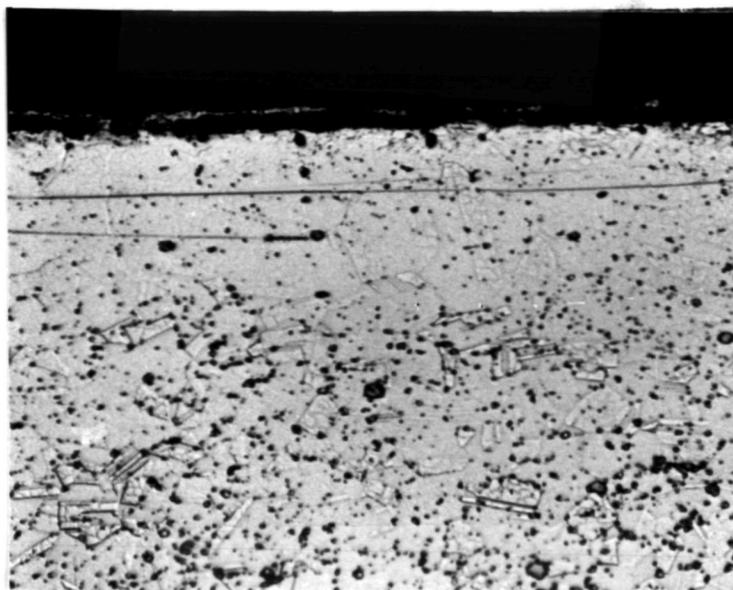


Bild 46: Angeätztes Gefüge der Legierung NiCr20Ti nach 500 h in KF bei  $900^{\circ}\text{C}$ , 350 x

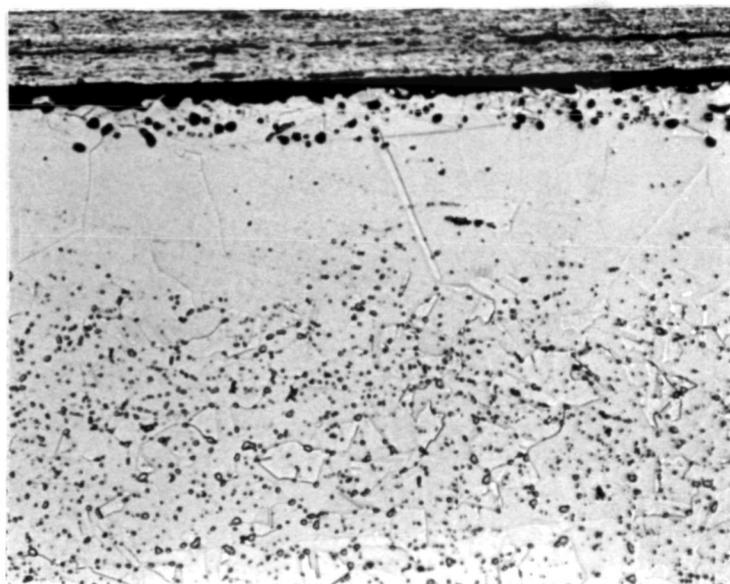


Bild 47: Angeätztes Gefüge der Legierung NiCr15Fe nach 500 h in KF bei  $900^{\circ}\text{C}$ , 350 x

kopischen Untersuchungen noch als "ziemlich beständig" bezeichnet werden. Ungeeignet ist hingegen der Baustahl St35. An diesem Stahl trat bevorzugter Angriff an den Korngrenzen auf, so daß kein reiner Flächenangriff mehr vorlag.

Gegenüber  $\text{NaNO}_3$  zeigten sich die beiden Stähle St35 und 13CrMo44 korrosionsbeständig. Die Abtragungsrate war entsprechend niedrig, und in den mikroskopischen Untersuchungen konnte kein lokaler Korrosionsangriff festgestellt werden. Die Legierung CuNi10Fe kann nicht als korrosionsbeständig bezeichnet werden. Aufgrund ihrer Abtragungsrate würde diese Legierung in die Klassifikation "ziemlich beständig" fallen, aber der muldenförmige lokale Angriff in Verbindung mit verstärktem Korngrenzenangriff läßt nur eine Beurteilung "unbrauchbar" zu.

In Verbindung mit  $\text{MgCl}_2$ -NaCl sind die Werkstoffe CuNi10Fe und NiCu30Fe unbrauchbar. Neben hohen Abtragungsraten und hohem Massenverlust erlitt die Legierung CuNi10Fe lokalen Korrosionsangriff in Form von Rissen in der Behälterwand, und die Legierung NiCu30Fe besaß eine sehr breite Korrosionszone. Das spröde Verhalten dieser Zone kann sich nachteilig auf den Betrieb eines Latentwärmespeichers, vor allem beim Übergang fest/flüssig in Verbindung mit Volumenänderungen, auswirken. Den durch die Volumenänderung auftretenden Drücken kann ein duktiler Werkstoff nachgeben, während es im spröden Bereich zu Rissen kommen kann. Eine Beurteilung des Kesselstahles 13CrMo44 ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse sehr schwierig. Die Abtragungsrate würde einen Einsatz mit  $\text{MgCl}_2$ -NaCl rechtfertigen. Es muß allerdings nach längerer Laufzeit geprüft werden, welches Ausmaß der schwache muldenförmige Angriff annimmt.

Im Temperaturbereich 600 bis  $950^\circ\text{C}$  konnten keine größeren Differenzen in der Abtragungsrate der untersuchten Werkstoffe mit den drei Salzen gemessen werden. Aufgrund der Abtragungsrate wären alle untersuchten Kombinationen für den Einsatz als Latentwärmespeicher zu empfehlen. Was eine endgültige Beurteilung im jetzigen Versuchsstadium schwierig macht, sind die aufgetretenen Reaktionszonen.

Die stärksten Reaktionszonen treten mit  $\text{MgCl}_2$  auf. Bei allen drei Werkstoffen kommt es zu Veränderungen des Gefüges im Oberflächenbereich. Inwieweit sich diese Veränderungen auf das Verhalten als Strukturwerkstoff

für Latentwärmespeicher auswirken, muß durch weitere Untersuchungen geprüft werden.] Vor allem wenn im Übergangsbereich Reaktionszone/Grundwerkstoff Hohlräume auftreten, können bei Druckbeanspruchung Risse entstehen. Am korrosionswiderstandsfähigsten gegenüber NaCl ist die Legierung NiCr20Ti. An ihr konnte kein Massenverlust gemessen werden, und im Oberflächenbereich fanden im Vergleich mit den anderen Werkstoffen die geringsten Reaktionen statt. An Stahl X10CrNiAlTi3220 haben sich bevorzugt an den Korngrenzen Reaktionsprodukte abgelagert. Dies kann zu einem verfrühten Versagen des Werkstoffes führen, weshalb vorläufig vom Einsatz dieser Legierung mit NaCl abgeraten wird. Auch die Nickellegierung NiCr15Fe ist wegen ihrer starken Korngrenzenablagerungen in der Reaktionszone nach dem jetzigen Stand der Untersuchungen unbrauchbar.

In Verbindung mit KF kann trotz einiger Bedenken, wegen der bandförmig angeordneten Hohlräume an der Oberfläche, die Nickellegierung NiCr20Ti empfohlen werden. Aber auch in diesem Fall müssen weitere Untersuchungen abgewartet werden, was auch für die Legierung NiCr15Fe gilt, die, wenn es sich in der Reaktionszone tatsächlich um Hohlräume handelt, als unbrauchbar eingestuft werden muß. Als endgültig unbrauchbar in Verbindung mit KF dürfte jetzt schon der Stahl X10CrNiAlTi3220 bezeichnet werden. Die eintretende Kornvergrößerung bei der Versuchstemperatur von 900°C, läßt wesentliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften erwarten.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurden für die Zyklustests folgende Kombinationen Speichermaterialien/Konstruktionswerkstoffe ausgewählt:

KCl-ZnCl<sub>2</sub>/NiCu30Fe

NaNO<sub>3</sub>/St35

MgCl<sub>2</sub>-NaCl/13CrMo44

MgCl<sub>2</sub>/NiCr15Fe

NaCl/NiCr20Ti

KF/NiCr20Ti

Als Behälterwerkstoff für NaNO<sub>3</sub> hätte ebenso der Kesselstahl 13CrMo44 verwendet werden können. Für die Untersuchungen wurde aber der gebräuchlichere Baustahl St35 verwendet.

In den folgenden Untersuchungen muß vor allem auf die Analyse der sich bildenden Reaktionszonen Wert gelegt werden. Es muß herausgefunden werden, inwieweit diese Zonen den Einsatz der Werkstoffe beeinflussen. Vorgesehen sind für diesen Zweck Mikroanalysen sowie technologische Untersuchungen wie z.B. Härtemessungen. Außerdem werden die Schweißzonen der Versuchsbehälter in der nächsten Zeit einer gründlichen Prüfung unterzogen. Dabei soll vor allem festgestellt werden, ob die Salze bevorzugt das Schweißgefüge angreifen.

BERICHTIGUNG ZUM 1. PERIODISCHEN BERICHT FÜR DEN ZEITRAUM VOM 01.01.1978  
BIS 30.06.1978

Im 1. periodischen Bericht (Bericht Nr. IKE 5TF-258-78) wurde bei den Speichermaterialien für den Temperaturbereich 200-450°C anstatt  $KCl-ZnCl_2$   $NaCl-ZnCl_2$  angegeben. Es muß deshalb auf folgenden Seiten für  $NaCl-ZnCl_2$   $KCl-ZnCl_2$  geschrieben werden:

Seite 21: Tabelle 5 Spalte zwei

Seite 22: Zeile 8

Seite 26: Zeile 17

Seite 30: Zeile 1

Seite 36: Bild 15

Seite 45: Zeile 28 und 30

Seite 46: Tabelle 10 Spalte 1

Außerdem wurden die Seiten 30 und 31 vertauscht. Seite 30 muß 31 sein und umgekehrt.