

Abschlussbericht für BMBF Vorhaben

DECHEMA Forschungsinstitut

VOKos - Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen

Förderkennzeichen: 03X3589C

Bewilligungszeitraum: 01.07.13-30.04.17

Berichtszeitraum: 01.07.13-30.04.17

Projektleiter: PD Dr.-Ing. Mathias Galetz

Hauptsächlich beteiligte

wissenschaftliche Bearbeiter: Ludmilla Krumm, Mathias Galetz

1 Kurze Darstellung

Am DECHEMA-Forschungsinstitut wurde ausgehend von Untersuchungen zum Schadensbild an Rückläufern aus der Müllverbrennungsanlage von GKS in Schweinfurt der Mechanismus und die Kinetik der Chloridkorrosion am Werkstoff 16Mo3 untersucht. Ergänzt wurde das Programm um umfangreiche Laborauslagerungen, in denen der Betriebszustand im Labor unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen simuliert wurde. Durch diese Untersuchungen konnten entscheidende neue Erkenntnisse gewonnen werden, unter anderem, dass über die Morphologie und chemische Zusammensetzung der Korrosionsschichten und -produkte nachgewiesen wurde, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Werkstoffoberfläche unter den Aschebelägen gegenüber dem Rauchgas deutlich erniedrigt wird. Dieser Mechanismus, der normalerweise erst unmittelbar auf die Oxidschicht begrenzt ist, führt dazu, dass sowohl die Chlor- als auch die Schwefelaktivität ebenso wie die Metallauflösung unter dem Belag deutlich erhöht ist. Aufgrund des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks werden dann besonders Kaliumchloride aus der Verbrennung nicht mehr in stabilere und weniger aggressive Sulfate umgewandelt, was den Metallabtrag um ein Vielfaches beschleunigt. Das zeigt den hohen Einfluss durch kaliumhaltige Partikel und Kondensate im Rauchgas auf die Korrosion und bietet Möglichkeiten bereits an dieser Stelle verfahrenstechnisch in der Feuerung und dem Brennbett deren Freisetzung zu beeinflussen.

1.1 Aufgabenstellung und Literaturarbeit

In diesem Teilprojekt des Verbundprojektes „Vokos“ wurden verschiedene Aspekte beleuchtet, um die Korrosionsmechanismen besser zu verstehen:

Die Auswirkungen von Atmosphären mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt auf die Natur der Korrosionsprodukte eines niedriglegierten Stahls (16Mo3) (Kapitel 2.1)

Untersuchungen an Anlagenrückläufern aus dem GKS Kraftwerk (Kapitel 2.2)

Einfluss von Belägen sowohl auf die Korrosionsrate als auch die Form der Korrosionsprodukte (Kapitel 2.3)

Untersuchungen an verschiedenen Beschichtungsansätzen (Kapitel 2.4)

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Teilprojekt des DFI war auf 36 Monate ausgelegt, in denen an den verschiedenen unter 1.1 genannten Themen gearbeitet wurde.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das DFI war im Rahmen des Projekts an den in der folgenden Tabelle dargestellten Arbeitspaketen beteiligt, sowie an dem Meilenstein „Gesamt-Korrosionsmodell“.

4.) Kesselberechnungen: 4.4 Berechnungen zum Stofftransport/Kinetik im Belag/an Korrosionsfront Korrelation Partikel-kinetische/thermodynamischen Vorgänge	Uni. Augsburg / DFI DFI (in Abstimmung mit Uni.Augsburg)
5.) Überhitzerbereich/Werkstoffuntersuchungen: 5.6 Auslagerungsversuche im Labor unter betriebsähnlichen Bedingungen, Analyse der Korrosionsprodukte und insbesondere der Rohr-nahen Chloridschichten Aufbau eines Prüfstand zur Messung mit Temperaturgradient Laborauslagerungen mit verschiedenen Partikelbelägen DSC-Messungen zu Reaktivität zwischen Partikeln und Werkstoff	GKS/DFI/Uni. Augsburg DFI DFI DFI
6.) Gesamtmodellierung: 6.1 Entwicklung einer Gesamt-Korrosions-Prozessbeschreibung mit Validierung, Modell-Wahrscheinlichkeitsanalyse und Übertragbarkeit Untersuchung von Feldrückläufern/Vergleich mit Laborergebnissen 6.3 Berechnungen und Modellentwicklung zum Stoffübergang in der inneren Chloridschicht Berech. Kinetik als f(auftretenden Spezies, Mechanismen, Reaktionen) 6.4 Erarbeitungen von Anleitungen zur prozessrelevanten Optimierung einerseits der Verfahrenstechnik in Großanlagen und andererseits zur zukünftigen Erstellen einer Korrosionsmap 6.5 Dokumentation und Auswertung	GKS/bifa/Benker/IUTA/DFI DFI (gemeinsam mit GKS) GKS/DFI/Uni. Augsburg/Weghaus DFI (mit Uni Augsburg) Alle DFI GKS/bifa/Benker/DFI/Weghaus
Meilensteine M.4 Abschluss Gesamt-Korrosionsmodell - Projektende	Alle
Fachgespräche mit PtJ/BMBF	Alle
Zwischen- und Schlussberichte	Alle

Meilenstein 4: Abschluss Gesamt-Korrosionsmodell - Projektende

1

Die Arbeitspakete und die durchführenden Stellen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Hintergrund

Mit zunehmender Müllproduktion steigt weltweit der Bedarf an zuverlässigen und effizienten Müllverbrennungsanlagen [1]. Chlor und Alkalichloride in der Verbrennungsatmosphäre solcher Anlagen sind für Ingenieure und Forscher eine besondere Herausforderung [2-6]. Chlor-induzierte Korrosion in der Metallrandzone von Überhitzerrohren in Müllverbrennungskesseln wurde bereits seit Jahrzehnten beschrieben, ist aber immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung [7-11], denn bis heute werden die detaillierten Korrosionsmechanismen diskutiert. Insbesondere wird eine verstärkte Korrosion von Überhitzerrohren beobachtet. Diese bestehen normalerweise aus unlegiertem Stahl, da die bisherigen Erfahrungen mit teureren Materialien nicht deren viel höhere Kosten rechtfertigen. Als kritische Spezies werden Alkali- und Erdalkalichloride sowie HCl- und schwefelhaltige Aschen angesehen. Diese bilden üblicherweise dicke Beläge auf den Rohren, in und unter denen die Korrosion extrem schnell voranschreiten kann. Der typische Aufbau der Korrosionsprodukte, die auf Feldrückläufern von niedriglegierten Stählen unter Salzablagerungen gefunden wurden, enthält die folgenden Schichten: An der Metallgrenzfläche befindet sich eine Schicht aus Eisenchlorid FeCl_2 , gefolgt von einer gemischten Eisenoxid-Lage aus Hämatit und Magnetit. In einigen Fällen wird zusätzlich von Eisensulfid (FeS) zwischen dem Chlorid und dem Oxid berichtet [12],[42]. Von D.P. Miller wurde neben diesen Beobachtungen zwischen den Eisenoxidschichten aus Hämatit und Magnetit eine rote Hämatit-Pulverschicht gefunden [13]. Andere Autoren beschreiben dieses Fe_2O_3 -Pulver als pseudomorphe Hämatit-Kristalle [14]. Die Anwesenheit von FeS und Metallchloriden in den Korrosionsprodukten unter porösen Oxiden deutet auf einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ hin. Neben dem Sauerstoffverbrauch für die Oxidbildung können die Ablagerungen selbst als ein Hauptgrund für den niedrigen $p(\text{O}_2)$ angenommen werden. Auf Überhitzerrohren gefundene Ablagerungen bestehen

gewöhnlich aus Alkali- und Erdalkalichloriden und –sulfaten [15], und Gemische dieser Bestandteile werden in der Metallurgie als Flussmittel eingesetzt, um die Oxidation der Schmelze zu verhindern [16]. Grabke und Reese zeigten in ihrer Arbeit, dass feste Chloride die Oxidschicht auf Metallproben angreifen und dabei gasförmiges Chlorid freisetzen können [17;18]. Während sie durch die Oxidschicht nach außen diffundieren, oxidieren Metallchloride an Stellen mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck, indem sie nach Gleichung (1) Chlor freisetzen, das zur Metalloberfläche zurückkehren kann, um dort in einem zyklischen Prozess eine beschleunigte Korrosion in Gang zu setzen:



Dieser Mechanismus ist wohlbekannt als „aktive Oxidation“ [11;19;20].

Weiterhin sind Metalloxide, die in diesem Prozess entstehen, porös und schlecht haftend, so dass sie nicht als schützende Schicht dienen. Eine weitere Quelle von Chlor können auch Sulfatierungsprozesse sein (Gleichung 2), wie in der Arbeit von D.P. Miller und H.H. Krause vorgeschlagen [21]:



Zusätzlich können geschmolzene Salze einen Korrosionsangriff verursachen. Einige schwermetallhaltige Chloridsalzmischungen haben einen niedrigen Schmelzpunkt, z.B. 48ZnCl₂-52KCl bei 250 °C [10]. Solche Salzschnmelzen lösen den Rohrwerkstoff auf und erhöhen somit den Korrosionsangriff bereits bei niedrigen Temperaturen stark. Untersuchungen zu dieser Problematik wurden z.B. von Kawahara [22] und Ishitsuka & Nose [23] sowie von Brossard et al. [24] oder Bauer [25] durchgeführt. Mehrere Autoren wie Kautz und Tichatschke [15] oder Pasten [26] berichten jedoch gleichzeitig, dass bei Kohlenstoffstählen in HCl-haltigen, sauerstoffreichen Atmosphären im Temperaturbereich von 400 °C keine Chloride in den Korrosionsschichten gefunden werden. Zusätzlich wurden unerwartet niedrige Korrosionsraten beschrieben. Auch Ihara et al. [27] stellten fest, dass das Verhältnis von Sauerstoff zu Chlorwasserstoff im Prozessgasgemisch bei hohen Temperaturen einen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsrate hat. Bei 400 °C wird die maximale

Korrosionsrate in Sauerstoff/Chlorwasserstoff-Gasgemischen bei einem Sauerstoff-Anteil von 65% bis 35% ($O_2:HCl = 1:0,5$) gefunden, während bei einer höheren Temperatur (500-600 °C) der maximale Abtrag zu einem noch niedrigeren Sauerstoff-Anteil 20% ($O_2:HCl = 1:4$) verschoben wird. Leider gibt es keine Informationen über die Korrosionsprodukte in dieser Arbeit [27].

Wenn man alle diese Ergebnisse zusammenfasst, stellt sich grundsätzlich die Frage, in welcher Form das Chlor aus dem Belag zur Metallrandzone gelangt und welche Chlor-, Sauerstoff- oder Schwefelpartialdrücke dort die Korrosion fördern oder ob andere weitere Elemente aus dem Belag einen signifikanten Einfluss haben.

1.5 Verwendete Fachliteratur

Siehe Literaturverzeichnis am Ende des Dokuments.

1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In diesem Teilprojekt wurden insbesondere mit der Uni Augsburg, dem GKS und IUTA Informationen ausgetauscht und die Arbeiten abgestimmt. An der Uni Augsburg wurde die Sulfatierung schwerpunktmäßig untersucht, am GKS wurden beschichtete und unbeschichtete Feldrückläufer für die Untersuchungen geborgen und in Abstimmung analysiert und aus den Partikelabscheidungen von IUTA Rückschlüsse auf die Belagszusammensetzung und die Quelle der Alkali- und Erdalkalimetalle gezogen. Insbesondere mit GKS und der Uni Augsburg fanden regelmäßige Arbeitsmeetings statt, um das Projekt voranzutreiben.

2 Darstellung des Projektverlaufs

2.1 Gasphasenauslagerungen

2.1.1 Durchführung

Das Material 16Mo3 (1.5415) für die Versuche wurde von einem kommerziellen Zulieferer in Stabform mit einem Durchmesser von $d = 8$ mm geliefert. Die chemische Zusammensetzung des Materials ist in Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung von 16Mo3 (1.5415)

Element	C	Ni	Mn	Cr	Mo	Si	Al
[%]	0,12-0,2	≤0,3	0,4-0,9	≤0,3	0,25-0,35	≤0,35	≤0,04

Die Stäbe wurden mit SiC-Papier (Körnung P400) geschliffen, um eine oxidfreie Probenoberfläche zu erhalten, und dann in zylindrische Probenstücke mit einer Länge von 15 mm geschnitten. Nach dem Reinigen der Proben in Ethanol wurden sie vermessen und in Aluminiumoxid-Tiegel gelegt. Mehrere Wägestufen wurden nach der Exposition durchgeführt: Nettomaße, Probe mit Aluminiumoxid-Tiegel und Probe plus Abplatzungen im Tiegel. So lassen sich auch abgeplatzte und teilweise vorhandene, sublimierte Korrosionsprodukte an den Tiegelwänden unterscheiden.

Alle Proben wurden bei verschiedenen Bedingungen in einem Sechs-Zonen-Ofen in zwei getrennten Quarzrohren unter einem konstanten Gasdurchfluss von 3 L/h ausgelagert. Auf diese Weise konnten zwei verschiedene Atmosphären und sechs verschiedene Temperaturen gleichzeitig untersucht werden. Die Prüftemperaturen lagen zwischen 350 °C und 500 °C in 30 °C-Schritten mit Auslagerungszeiten von 300, 600 und 900 Stunden. Es ist wichtig zu beachten, dass die 600 h-Auslagerung einmal gestoppt wurde, als die 300 h-Proben entfernt wurden. Dieser zusätzliche Abkühlzyklus kann bestimmte Abweichungen von den nach 300 und 900 Stunden beobachteten Daten erklären. Die Tests über 300 h und 900 h wurden nicht unterbrochen. Vorversuche wurden durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Gasflussrichtung (entweder zuerst durch die Niedrigtemperaturzone und dann durch

Zonen mit steigenden Temperaturen oder umgekehrt) das Ergebnis nicht beeinflusst. Der Sauerstoffpartialdruck der verschiedenen Atmosphären wurde unter Verwendung eines Sauerstoffanalysators (Rapidox 2000 Cambridge Sensotec) gemessen. Die Zusammensetzung der verwendeten Atmosphären ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2: Auslagerungsbedingungen

Nr.	Auslagerungs- dauer [h]	Temperatur [°C]	Atmosphäre [Vol.-%]
1	300, 600, 900	350-500 in 30 °C- Schritten	0,1HCl + 0,01SO ₂ + 8O ₂ + 10CO ₂ + 17H ₂ O Rest N ₂ (volle WTE-Atmosphäre)
2	100, 300	350-500 in 30 °C- Schritten	0,1HCl + 8O ₂ + 10CO ₂ + 17H ₂ O Rest N ₂
3	300, 900	440	synthetische Luft
4	300, 600, 900	350-500 in 30 °C- Schritten	0,1HCl + 15 ppm O ₂ + 0,01SO ₂ + Rest N ₂
5	300, 600, 900	350-500 in 30 °C- Schritten	0,1HCl + 15 ppm O ₂ + Rest N ₂
6	100, 300	350-500 in 30 °C- Schritten	0,1HCl + 450 ppm O ₂ + Rest N ₂

Die Sauerstoffmenge von 15 ppm entspricht der höchsten Reinheit, die eingestellt werden konnte (aufgrund von Gasverunreinigungen in den Flaschen). Daneben wurde ein Gehalt von 450 ppm sowie der Einfluss von SO_{2/3} untersucht. Die Zusammensetzung, die als „volle WTE-Atmosphäre“ bezeichnet wird, wurde gemäß der Empfehlung für die Rauchgaszusammensetzung in der Müllverbrennung des „Prewin: European network: Performance, Reliability and Emissions Reduction in Waste Incinerators“ gewählt [28]. Eine zusätzliche Auslagerung wurde in synthetischer Luft bei 440 °C als Referenz durchgeführt.

Alle Proben wurden in trockener N₂-Atmosphäre im Quarzrohr aufgeheizt; nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde auf Prozessgas umgeschaltet. Die Massenänderung der Proben wurde durch das Wiegen von zwei Proben jeweils vor und nach der Exposition bestimmt. Nachdem die Massenänderung festgestellt

wurde, wurden die Korrosionsprodukte entfernt und die Proben wurden erneut gewogen, um den Materialverlust zu quantifizieren. Die Produktentfernung wurde mit einer HCl-haltigen Lösung mit Inhibitor durchgeführt, wie in [29] beschrieben. Während des Reinigungsvorgangs wurden die Proben mehrmals gewogen. Das Reinigungsverfahren wurde durchgeführt, bis die Massenänderung die Korrosionsrate von $0,2 \text{ mg / cm}^2 \text{ h}$ unbehaltener Proben erreicht hatte; nie länger als zwei Stunden. Diese schonende Produktentfernung sorgt dafür, dass das Probensubstrat nicht signifikant angegriffen wird. Weiterhin wurde die Mikrostruktur und Morphologie der Korrosionsprodukte unter Verwendung von Lichtmikroskop und Mikrosonde (ESMA) untersucht. Alle Querschnitte wurden wasserfrei wie in [30] beschrieben hergestellt.

2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Nach den Korrosionstests in der simulierten WTE-Kraftwerksatmosphäre zeigen alle Proben Korrosionsprodukte ähnlich derer, die aus Versuchen an Luft bekannt sind [31], ohne Chloride oder Sulfide ! Die Schicht besteht aus Eisenoxiden und zeigt einen Sauerstoffgradienten zur Substratoberfläche. Mikrosondenergebnisse zeigen eine Zusammensetzung, die außen Hämatit und innen Magnetit nahelegt. Um diese Ähnlichkeit zu Luftauslagerungen zu demonstrieren, wurde eine zusätzliche Probe in Luft für 900 h bei 440 °C exponiert.

In Abbildung 1 werden die Elementverteilungsbilder dieser Probe mit denen einer Probe verglichen, die für 900 Stunden bei 440 °C in der „vollen“, simulierten WTE-Kraftwerksatmosphäre ausgelagert wurde. Dieser Vergleich bestätigt die Ähnlichkeit. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass, obwohl die Schichten ähnlich aussehen, der Metallabtrag nach 300 h bei 440 °C in der „vollen“ WTE-Atmosphäre 1 leicht höher war als bei reiner Luft. Auch wenn keine Chloride in der Schicht gefunden wurden, beweist die Zunahme des Materialabtrags im Vergleich zu synthetischer Luft die Wirkung von Chlor und Schwefel. Pasten et al. hatte vergleichbare Werte für den Materialabtrag unter ähnlichen Bedingungen gefunden [12]. Die chlorhaltigen Moleküle in der simulierten Kraftwerksatmosphäre scheinen den Angriff auf die Substratoberfläche zu beschleunigen, aber aufgrund des vergleichsweise hohen

Sauerstoffpartialdrucks im Gasgemisch dominiert die reine Oxidation die Bildung der Korrosionsprodukte.

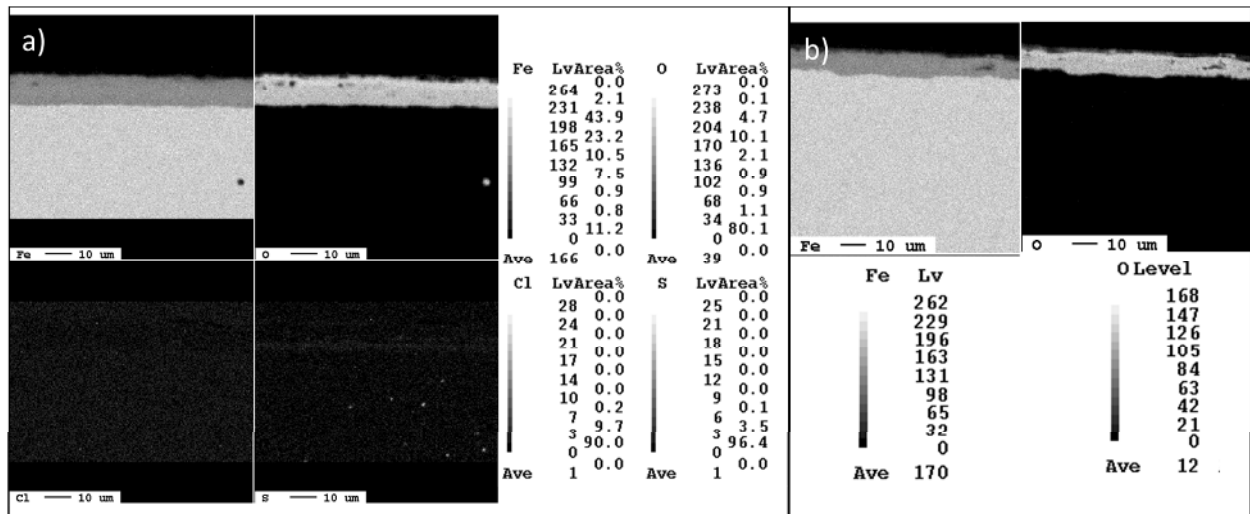


Abb. 1: Elementverteilungsbilder von 16Mo3 a) nach 900 h bei 440 °C in simulierter WTE-Atmosphäre Nr. 1; b) nach 900 h bei 440 °C in synthetischer Luft (Nr. 3).

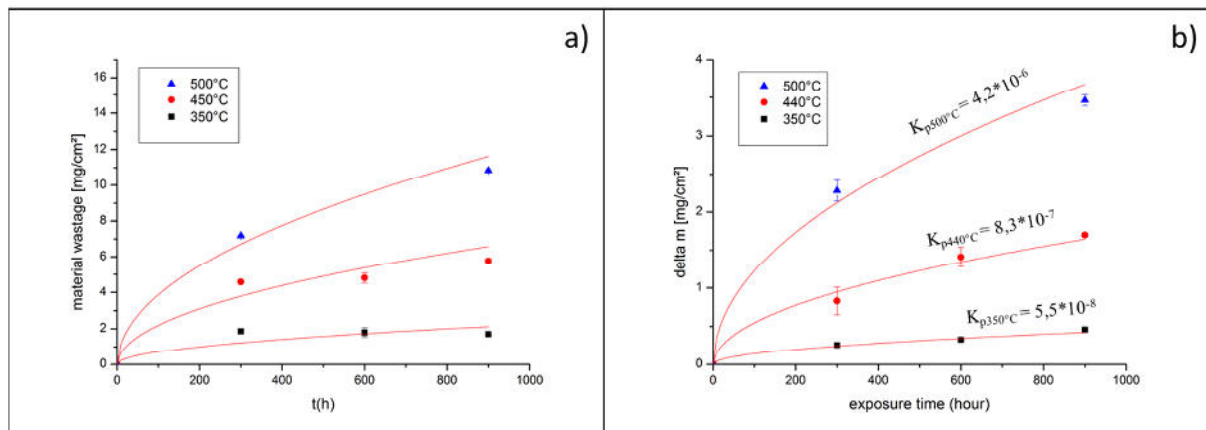


Abb. 2: a) Materialabtrag von 16Mo3 als Funktion der Auslagerungszeit bei ausgewählten Temperaturen. b) Massenänderung (delta m/cm²) als Funktion von Auslagerungszeit und Temperatur in Atm. Nr. 1 mit der Geschwindigkeitskonstanten k_p [mg²/cm⁴s] aus dem parabolischen Fit.

Wie erwartet, nehmen Massenänderung und Materialverlust der Proben, die simulierten WTE-Kraftwerksatmosphären ausgesetzt sind, mit Auslagerungsdauer und Temperatur zu (Abbildung 2). Die Datenpunkte nach 600 Stunden Exposition bei

500 °C wurden in der Diskussion vernachlässigt, da sie einen großen Fehler aufgrund von Rissbildung beim Abkühlen durch die Unterbrechung nach 300 Stunden zeigen. Jedenfalls zeigen die Standardabweichung und der Verlauf, dass alle anderen Datenpunkte zuverlässig und repräsentativ für die Ergebnisse in Atmosphären mit hohem Sauerstoffpartialdruck sind. Weiterhin wird beobachtet, dass die Zunahme des Massenverlusts mit der Auslagerungsdauer kleiner wird. Ein parabolischer Fit bestätigt diese Beobachtung. Die ermittelten parabolischen Geschwindigkeitskonstanten k_p sind in Abbildung 2b) dargestellt. Die k_p -Werte bei verschiedenen Temperaturen liegen im Bereich derer, die z.B. in [31] für Eisenoxidation bei niedrigen Temperaturen in Luft bzw. feuchter Luft aufgeführt sind. Dies ist in Abbildung 3 verdeutlicht.

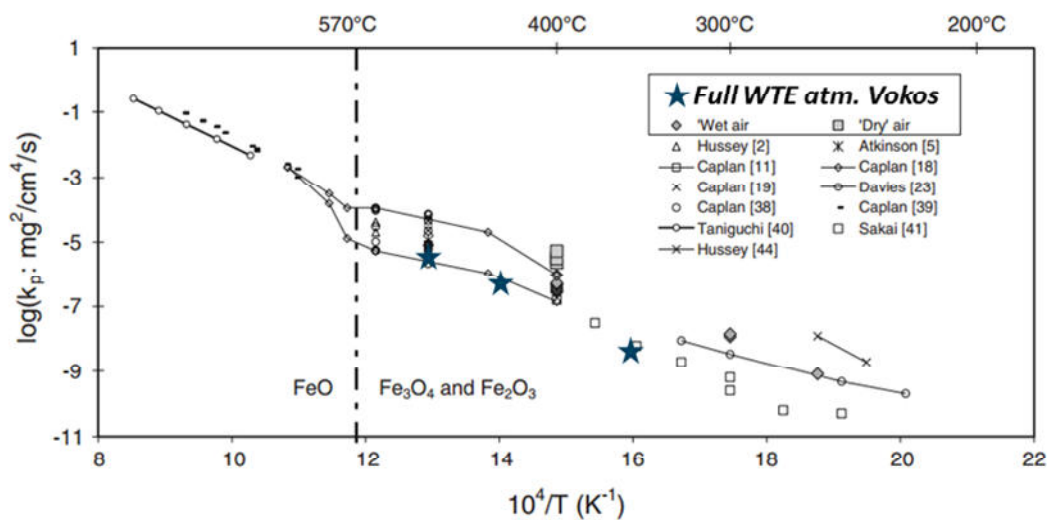


Abb. 3: Vergleich der in Vokos für die „volle Prewin- WTE-Atmosphäre“ ermittelten k_p -Werte im Vergleich zur Oxidationskinetik an Luft oder feuchter Luft [31].

So kann man schließen, dass vorwiegend schützende Oxidprodukte gebildet werden. **Verdampfungsprozesse durch flüchtige Chloridbildung können in Atmosphären mit hohem Sauerstoffpartialdruck bei diesen Temperaturen vernachlässigt werden.**

In Abbildung 4 wird der Unterschied zwischen den Atmosphären 1 und 2 und dem Einfluss von SO_2 (oder vielmehr durch Fe-Oxid katalysiertes SO_3 bei dieser Temperatur) auf die Massenänderung als Funktion der Temperatur deutlich. Die Atmosphäre ohne SO_2 verursacht eine geringere Massenerhöhung sowie einen

geringeren Materialabtrag oberhalb von 380 °C als die simulierte Kraftwerksatmosphäre, die SO₂ enthält. Weiterhin sind die Sauerstoffgehalte der Korrosionsprodukte in der Atmosphäre ohne SO₂ nicht die der typischen zweilagigen Eisenoxidprodukte von Magnetit und Hämatit, sondern es werden nur sauerstoffreiche Produkte mit dem Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff von 2:3 gefunden.

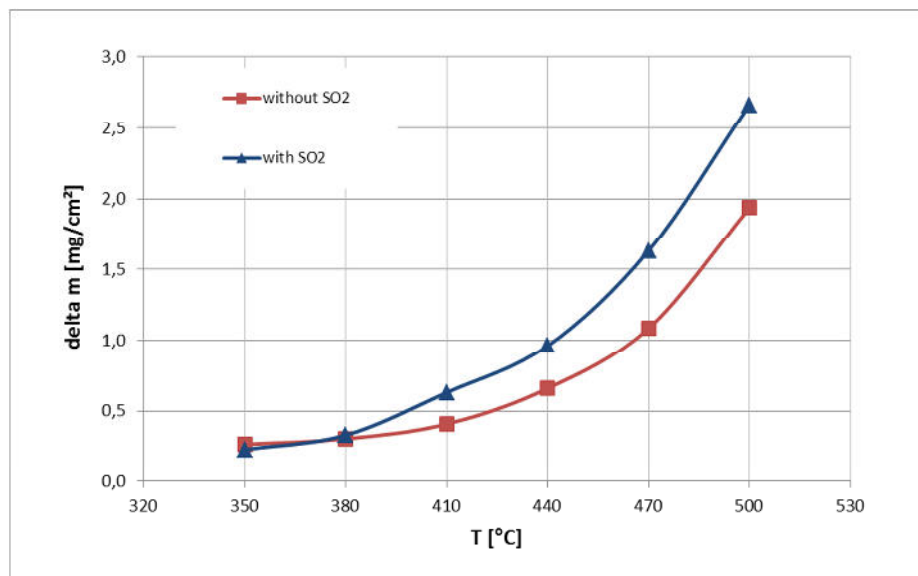


Abb. 4: Massenänderung nach 900 Stunden bei verschiedenen Temperaturen in den Atmosphären Nr. 1 (0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 8% O₂ + 10% CO₂ + 17% H₂O) und Nr. 2 (0,1% HCl + 8% O₂ + 10% CO₂ + 17% H₂O).

Wenn der Sauerstoffpartialdruck von 8 Vol.-% stark verringert wird, hin zu einem gemessenen Partialdruck von nur 15 ppm, ist der Einfluss von SO₂ viel stärker. Der Metallverlust in der SO₂-haltigen Atmosphäre (Atm. Nr. 4, Tabelle 2) zeigt viermal höhere Werte gegenüber der Atmosphäre ohne SO₂ (Atm. Nr. 5, Tabelle 2), wie in Abbildung 5 gezeigt.

Beide Atmosphären 0,1% (1056 ppm) HCl + 15 ppm O₂ + Rest N₂ und 0,1% HCl + 15 ppm O₂ + 0,01% SO₂ + Rest N₂ führten zu vergleichbarem Verlauf der Massenänderungskurven, bei denen je nach Auslagerungstemperatur drei verschiedene typische Massenänderungskurven unterschieden werden können: parabolische, paralineare und lineare Typen (siehe Abbildung 6).

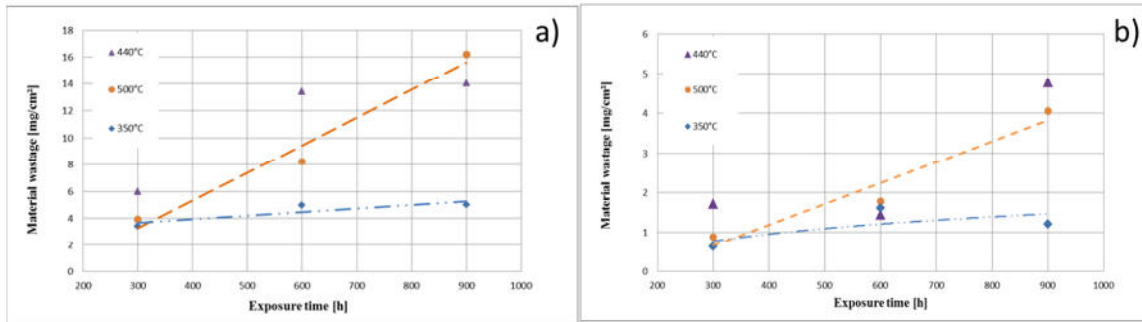


Abb. 5: Materialabtrag als Funktion der Zeit bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen in den Atmosphären a) 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ und b) 0,1% HCl + 15 ppm O₂ + Rest N₂.

Bei niedrigen Temperaturen von bis zu 410 °C wird ein parabolisches Massenänderungsverhalten als Funktion der Zeit beobachtet. Oberhalb von 410 °C wird der Übergang zu linearer Kinetik immer deutlicher, bis sie bei 500 °C dominiert, wie in Abbildung 6 gezeigt.

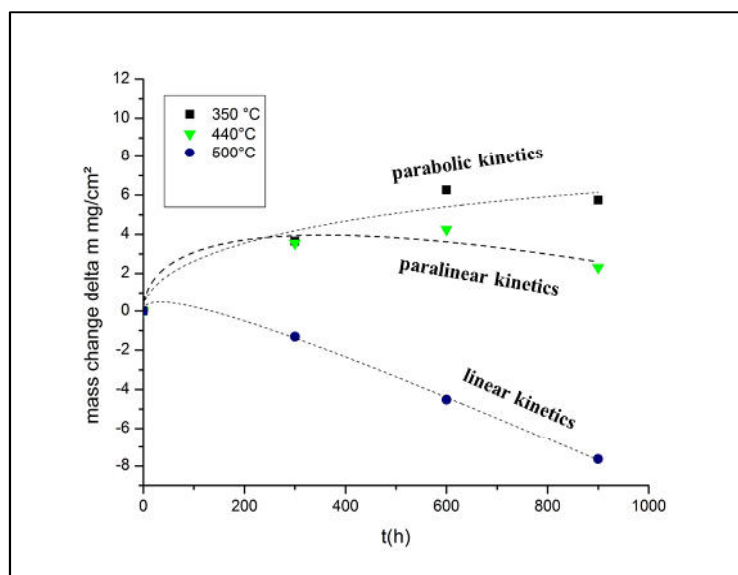


Abb. 6: Massenänderung als Funktion der Auslagerungszeit bei verschiedenen Temperaturen in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂.

Für die Massenänderungsberechnung wurden nur die abgeplatzten Korrosionsprodukte und die an der Probe anhaftenden Korrosionsprodukte berücksichtigt, aber nicht jene, die auf den Tiegelwänden gefunden wurden. Im Temperaturbereich von 440 °C bis 500 °C wurde in diesen Atmosphären eine dicke

Schicht Eisenoxid an den Tiegelwänden abgeschieden. Wenn solche Korrosionsprodukte der Massenänderung hinzugefügt würden, würde eine lineare Zunahme der Masse resultieren, die nicht gezeigt wird, um irreführende Schlussfolgerungen zu vermeiden. Statt einer starken Verdunstung könnte auf ein lineares Schichtwachstum geschlossen werden. Dies zeigt, wie wichtig es ist, den Metallabtrag und die Schichtmorphologien zu betrachten, wenn flüchtige Korrosionsprodukte in den Korrosionsmechanismus involviert sind. Diese typischen, unterschiedlichen Korrosionsraten wurden bereits in früheren Veröffentlichungen über chlorhaltige Atmosphären beobachtet, z.B. von Foroulis [32]. Das paralineare Kinetikverhalten wird durch eine parabolische Gewichtszunahme und einen linearen Gewichtsverlust verursacht, die gleichzeitig stattfinden. Ein Vergleich mit der Literatur [33] zeigt, dass bei Temperaturen unterhalb von $T < 400\text{ °C}$ in HCl-haltigen Atmosphären vor allem das Schichtwachstum die Korrosionsrate bestimmt. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit wird bei Temperaturen über 400 °C die Verdampfung von Eisenchloriden für die Reaktionsgeschwindigkeit wichtiger. Um die Chlorierungskinetik zu quantifizieren, wurden die experimentellen Daten nach Gleichung 3 gefittet, deren Anwendbarkeit bei Hochtemperaturkorrosion mit flüchtigen Produkten in [34] ausführlich diskutiert wurde:

$$x = k_p t^{0.5} - k_v t \quad (3)$$

wobei x die Massenänderung pro Flächeneinheit zum Zeitpunkt t ist, k_p die parabolische Geschwindigkeitskonstante für das Schichtwachstum und k_v die lineare Gewichtsverlustrate durch Verdampfungsprozesse. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst und veranschaulichen den Übergang im Mechanismus.

Tabelle 3: Parabolische Geschwindigkeitskonstante und lineare Gewichtsverlustrate aus dem Fit von Gleichung 3.

Temperatur [°C]	k_p [mg ² /cm ⁴ h]	k_v [mg/cm ² h]
350	0,085	0,003
440	0,176	0,011
500	0,03	0,014

Bei 350 °C ist, wie erwartet, die lineare Gewichtsverlustrate im Vergleich zu höherer Temperatur vernachlässigbar, und die Schichtbildung auf der Substratoberfläche bestimmt den Materialabbau. Die Situation unterscheidet sich im Fall der 500 °C-Auslagerung, wo der lineare Gewichtsverlustparameter die Korrosionsmechanismen dominiert und die parabolische Rate vernachlässigbar ist. Interessanterweise ist bei 440 °C der resultierende k_p -Wert etwa doppelt so groß wie der bei 350 °C und sechsmal höher als bei 500 °C, während die Verdampfungsrate bei 440 °C bereits mit der bei 500 °C nahezu übereinstimmt. Diese Parameter deuten auf einen erhöhten höchsten Materialabtrag bei Zwischentemperaturen hin, was durch die Ergebnisse der Materialabtragsmessungen bei den verschiedenen Temperaturen bestätigt wurde. Abbildung 5 zeigt eine Erhöhung des Materialabtrags mit steigender Temperatur bis zu 440 °C, anschließend erfolgt kaum eine Zunahme bei weiterer Temperaturerhöhung. Diese Beobachtung eines Maximums im Metallverbrauch im Bereich des Übergangs vom parabolischen zum linearen Verhalten wurde auch von Tseitlin und Strunkin gemacht [35]. Der Befund ist aber natürlich nicht zwangsläufig auf den Fall übertragbar, wenn ein Belag mit weiteren Elementen vorhanden ist.

Da die Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks eine so große Auswirkung auf das Korrosionsverhalten hat, wurde ein dritter, mittlerer Sauerstoffpartialdruck getestet (Atm. Nr. 6). Eine detaillierte Untersuchung der Schichten zeigt, dass die Schichtdicke nach dem anfänglichen Wachstum bei 350 °C später nahezu konstant bleibt, während sie bei einer Auslagerungstemperatur von 440 °C weiter wächst. In diesem Fall besteht die Korrosionsschicht bereits nach 100 Stunden aus zwei Schichten mit einer Dicke von bereits 40-50 µm. Die innere Zone besteht aus einer Mischung aus Eisen, Chlor und Sauerstoff, während die äußere Zone aus Eisenoxid besteht (siehe Abbildung 7).

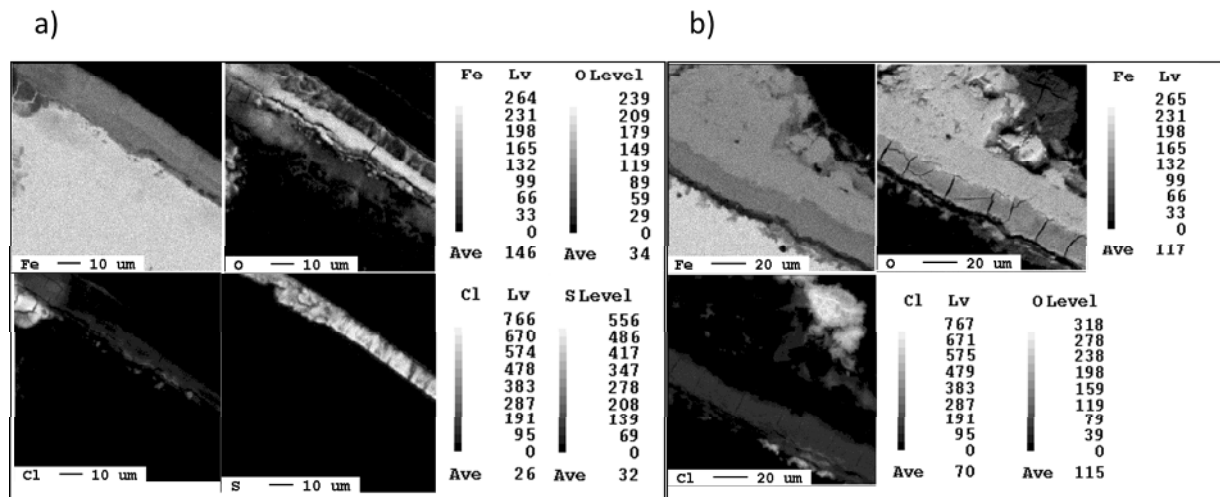


Abb. 7: Elementverteilungsbilder von 16Mo3 nach 300 h bei 440 °C in a) 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ und b) 0,1% HCl + 450 ppm O₂ + Rest N₂.

Im Vergleich zu Tests, die in Atmosphären mit hohem Sauerstoffgehalt durchgeführt wurden, erhöhte sich der Materialabbau in 0,1% HCl + 450 ppm O₂ + Rest N₂ um einen Faktor 5 bei Temperaturen von 440 °C und um den Faktor 8 in der Atmosphäre Nr. 5 mit 15 ppm O₂ bei der gleichen Temperatur. Die interessanteste Beobachtung in dieser Atmosphäre ist die Anwesenheit von prominenten Eisenoxidkristallen innerhalb der Schicht (Abbildung 8a). Ihre Anwesenheit wird dem Auftreten von Chloriden zugeschrieben, von denen bekannt ist, dass sie direkt Fe₂O₃ produzieren, wenn sie in Oxide umgewandelt werden [36]. Interessanterweise legt die oktaedrische Form der Kristalle in Kombination mit dem Fe/O-Verhältnis nahe, dass es sich bei den Kristallen um Maghemit (γ-Fe₂O₃) handelt. Solche Fe₂O₃-Kristalle bildeten sich auch an den Aluminiumoxid-Tiegelwänden (Abb. 8b). Dorthin muss das Eisen in Form von flüchtigem Eisenchlorid transportiert worden sein.

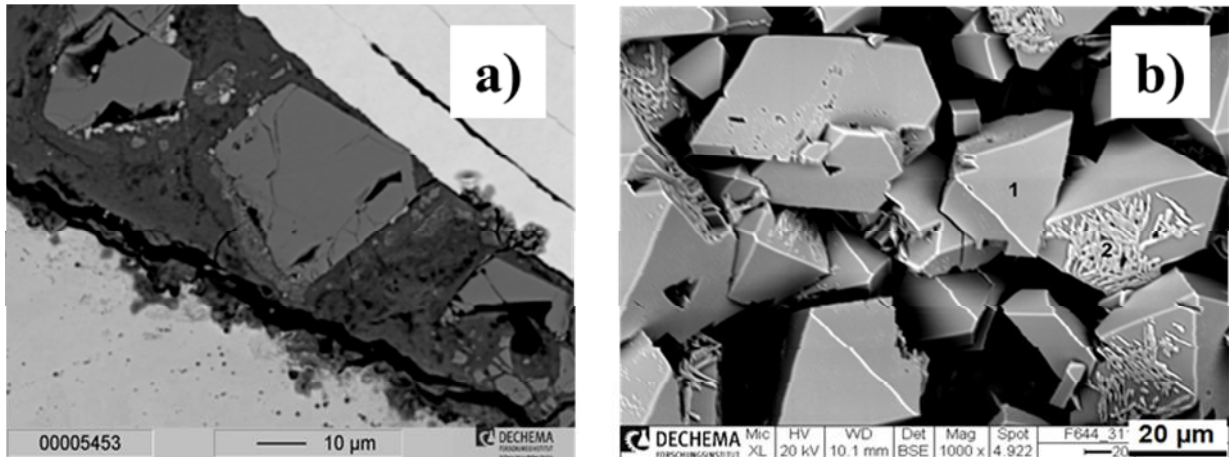


Abb. 8: a) Querschliff der Eisenoxid-Kristalle auf der Probenoberfläche nach Auslagerung bei 440 °C in 0,1% HCl + 450 ppm O₂ + Rest N₂ und b) Eisenoxid Einzelkristalle an der Tiegelwand nach Auslagerung bei 500 °C in Atm. Nr. 4.

Die Bildung von Fe₂O₃-Kristallen weit entfernt von der Probenoberfläche ist nur mit erhöhter Eisenchloridverdampfung und aktiver Oxidation zu erklären. Dies ist auch ein wertvoller Hinweis auf den hohen Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Korrosionsprozess, da die flüchtigen Chloride mit Sauerstoff reagieren müssen, um die Oxidkristalle zu nukleieren. Auf der Oberfläche von einigen dieser Kristalle wurde zudem FeS nachgewiesen (Messpunkt 2 in Abbildung 8b), während andere nur Fe₂O₃ zeigen (z.B. Messpunkt 1 in Abbildung 8b). Dies deutet darauf hin, dass SO₂/SO₃ ebenfalls an der Umwandlung der Eisenchloride zum Oxid beteiligt sein kann. Schließlich wachsen die Kristalle in der thermodynamisch stabilsten Eisenoxidform. Wenn Sauerstoff reichlich vorhanden ist, wird diese Oxidation der Chloride sofort auf der Probenoberfläche auftreten. Bei 500 °C besteht die Korrosionsschicht nach 100 Stunden nur noch aus einer wenige µm dicken Eisenoxidlage mit einigen Chlor-Spuren, und die flüchtigen Chloride werden mit dem Gasstrom von der Probe und der Tiegeloberfläche weg transportiert. Entsprechend den Ergebnissen von Ihara [27], die den starken Einfluss des Sauerstoff-Chlor-Verhältnisses nahelegen, liegt die Zusammensetzung dieses Gasmischtes mit 450 ppm O₂ in dem Bereich, der hohe Korrosionsraten verursacht. SO₂ scheint auch hier einen großen Einfluss auf die Chlorid-Oxid-Transformation zu haben, da die Atmosphären 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ und 0,1% HCl + 450 ppm O₂ + Rest N₂ bei 440 °C den höchsten Metallverbrauch von allen in dieser

Arbeit untersuchten Bedingungen **ohne Belag** verursachen. Da die üblichen Betriebstemperaturen von Überhitzerrohren zwischen 420 °C und 450 °C liegen, ist eine Klärung der Korrosionsmechanismen insbesondere bei solchen Zwischentemperaturen von großem Interesse und muss in der weiteren Arbeit näher untersucht werden. Es ist auch bemerkenswert, dass die Schicht nach dem Testen in der Atmosphäre 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + N₂ bei 440 °C eine ähnliche Struktur und Zusammensetzung zeigt, wie sie bei Anlagenrückläufern aus WTE-Atmosphäre gefunden wird – die sich dann zwar in einem der „vollen WTE-Atmosphäre“ ähnlichen Gas befunden hatten, allerdings mit zusätzlichen Belägen.

2.1.3 Fazit - Gasphasenauslagerungen

In Übereinstimmung mit [27] zeigen die Ergebnisse dieser Studie, dass das Verhältnis von Sauerstoff zu Chlor in der Gasphase einen großen Einfluss nicht nur auf die Korrosionsrate, sondern auch auf die Korrosionsprodukte hat. Eine „volle“ simulierte WTE-Atmosphäre mit 8 Vol.-% Sauerstoff führt nicht zu den typischen Korrosionsschichten, die auf Feldrückläufer-Rohren gefunden wurden. Stattdessen ist die Oxidbildung und Morphologie eher ähnlich der, die nach einer einfachen Luftauslagerung gefunden wird. Somit lässt sich feststellen, dass in chlorhaltigen Atmosphären mit hohem Sauerstoffgehalt und niedrigen HCl-Gehalten der Chloreinfluss vernachlässigt werden kann, da sich Chloride, die sich bilden könnten, direkt in Oxide verwandeln. Dieser Mechanismus könnte ähnlich dem sog. Halogeneffekt sein, der für die halogenverstärkte Aluminiumoxidbildung bei viel höheren Temperaturen beschrieben wurde [37]. Hingegen wandeln die Kristalle bei niedrigem $p(\text{O}_2)$ z.B. erst an der Tiegelwand um (Abbildung 9 und 10).

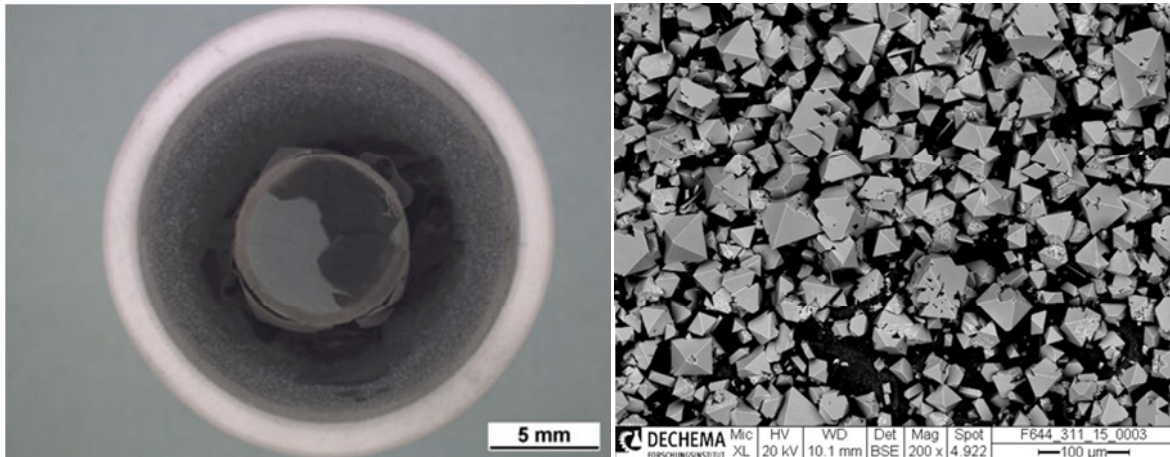


Abb. 9: Tiegelwand mit Kristalliten

Abb. 10: Vergrößerte Kristalle

Allerdings wurden die höchsten Werte des Metallabtrags unter den verschiedenen Tests und Temperaturen in dieser Arbeit bei 440 °C in sauerstoffreduzierten Atmosphären gefunden (0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ und 0,1% HCl + 450 ppm O₂ + Rest N₂). Die Parameterbestimmung der Reaktionskinetik hat gezeigt, dass der kritischste Fall auftritt, wenn sowohl die parabolischen als auch die linearen Geschwindigkeitskonstanten signifikant und hoch sind. Interessanterweise werden in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest-N₂-Atmosphäre Korrosionsschichten gebildet, die denen ähneln, die auf im Feld getesteten Überhitzerrohren gefunden wurden, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird. Dort enthält das Gas etwa 8 Vol.-% Sauerstoff, aber auf den Überhitzerrohren werden Ablagerungen aufgebaut. Daher muss untersucht werden, wie die Ablagerungen die Atmosphäre in einer Weise verändern können, die letztlich zu einem Korrosionsangriff führt, der dem entspricht, der in den Anlagen gefunden wird.

2.2. Untersuchungen an Feldrückläufern

2.2.1 Durchführung

Im Rahmen des Vorhabens wurde am DFI auch ein unbeschichtetes Rückläuferrohr untersucht. Dieses wurde bereits im Februar 2015 aus dem vierten Zug (Position L13,P6,Scheibe 13) bei GKS ausgebaut. Er ist aus einem Steigrohr entnommen. Zunächst wurde der gesamte Rohrquerschnitt eingebettet, hinsichtlich des Metallabtrags quantifiziert und anschließend geviertelt (Abbildung 11), um

weitergehende Rasterelektronenmikroskop- und Mikrosondenuntersuchungen durchführen zu können.

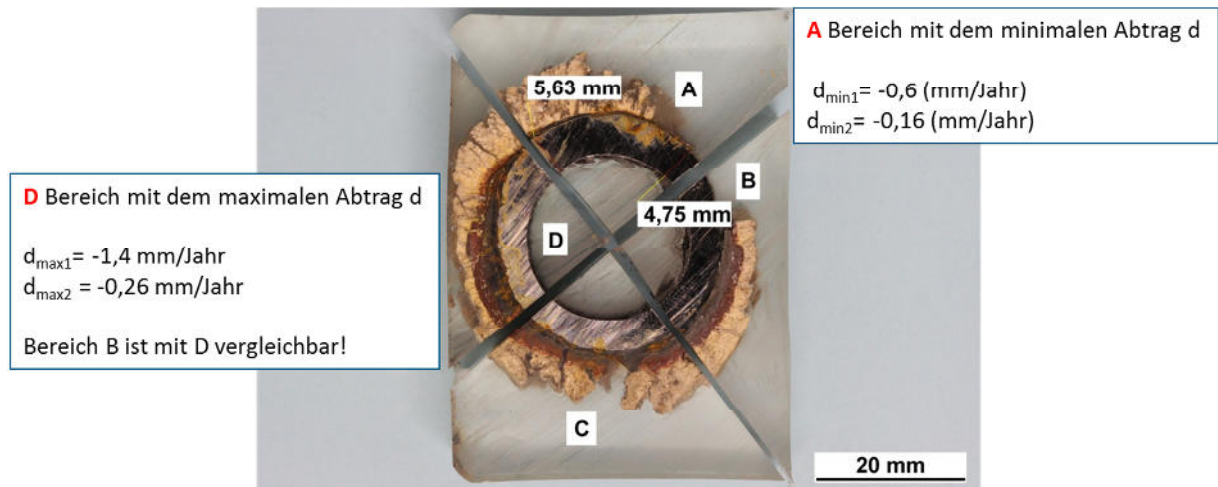


Abb. 11: Übersicht des vollständig eingebetteten Querschnitts

2.2.2 Ergebnisse des Feldrückläufers

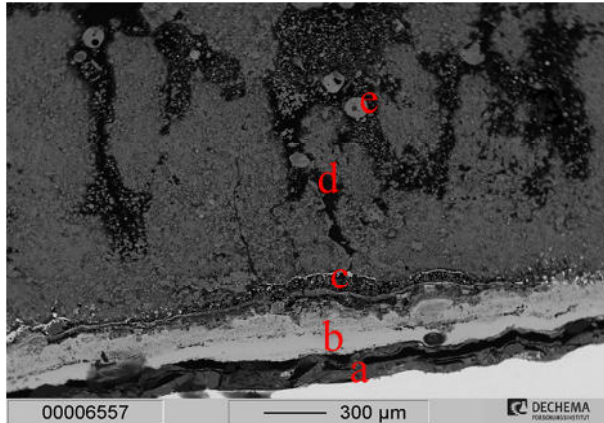


Abb. 12: Belagsmorphologie im Bereich des eher schwachen Angriffs

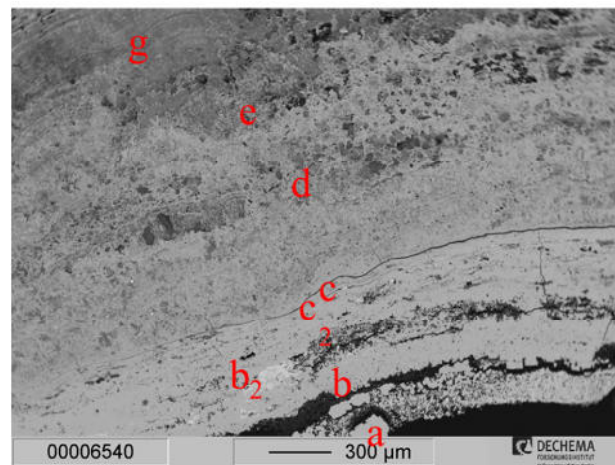


Abb. 13: Belagsmorphologie im Bereich der Korrosionshochlage

Wie bereits in Abbildung 11 beschrieben variiert der Metallabtrag stark über den Umfang mit minimalen Werten von -0,16 mm/Jahr bis zu maximalen Werten von -1,4

mm/Jahr. In Abbildung 12 und 13 sind die typischen Belagszusammensetzungen für eine Zone mit starker Korrosion und eine mit schwacher Korrosion gezeigt. Ausführliche rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ergaben das folgende Bild: Im Bereich der starken Korrosion ist der Schichtaufbau wie folgt. An die Metallrandzone schließt sich eine Fe-Cl-O reiche Schicht an. Darüber kommen FeS-Körner (die nadelförmigen Korrosionsprodukte bestehen aus Fe-S-O und Fe-S-Schicht, wobei das Eisen-Schwefel bzw. Sauerstoff zwischen: Fe:S:O-> 3:2:1 und 2:1:1) sowie Fe:S (1:0,5) schwankt. Darüber schließt sich eine Fe₃O₄ Schicht an, die noch Fe-Cu-S Verbindungen enthalten kann. Über diesen Zonen besteht der Belag hauptsächlich aus Sulfaten (vergleiche auch Abb. 15). Im Gegensatz dazu liegt bei geringer Korrosion am Rohrübergang zwar eine ähnliche Fe-Cl-O reiche Schicht vor, darauf folgen jedoch Eisenoxide (Fe₃O₄+ Fe₂O₃) bevor darüber, zwischen dem Belag und der Korrosionsschicht, eine größere Menge Schwermetalle zu finden sind in Form einer Pb-Zn-Cl-O Schicht, die außerdem Chlor, Schwefel, Kalium, Kalzium und Sauerstoff enthält. Der erste Hauptunterschied ist damit die Präsenz der Sulfide. Diese sind ein eindeutiges Zeichen für niedrige Sauerstoffpartialdrücke, da sich ansonsten Sulfate bilden müssten. Außerdem ist erstaunlich, dass die Stellen mit den hohen Schwermetallkonzentrationen nicht mit denen hoher Korrosion übereinstimmen.

Weitere Untersuchungen offenbaren interessante Details für den Bereich der starken Korrosion. So sind Eisenoxide noch im Millimeterbereich bis in den Belag zu finden, und wie eine Aufnahme mit polarisiertem Licht zeigt, bestehen sie aus drei verschiedenen Eisenoxidmodifikationen über den Chlor- und Schwefelreichen Schichten (Abbildung 14). Noch deutlicher wird der chemische Aufbau, wenn quantitative Mikrosondenuntersuchungen herangezogen werden. Ausgehend vom Metallübergang können die unterschiedlichen Verbindungen aus der jeweiligen Stöchiometrie abgeleitet werden. Hier sieht man, dass neben den bereits beschriebenen Eisenverbindungen besonders Natrium und Kalium in Chloridform vorliegen, was wiederum ein Indiz für niedrige Sauerstoffpartialdrücke ist, da diese Elemente sonst in Sulfatform vorliegen müssten (siehe das niedrige Sauerstoffsignal im Bereich um 400 µm im beispielhaften Linescan in Abbildung 15 gezeigt).

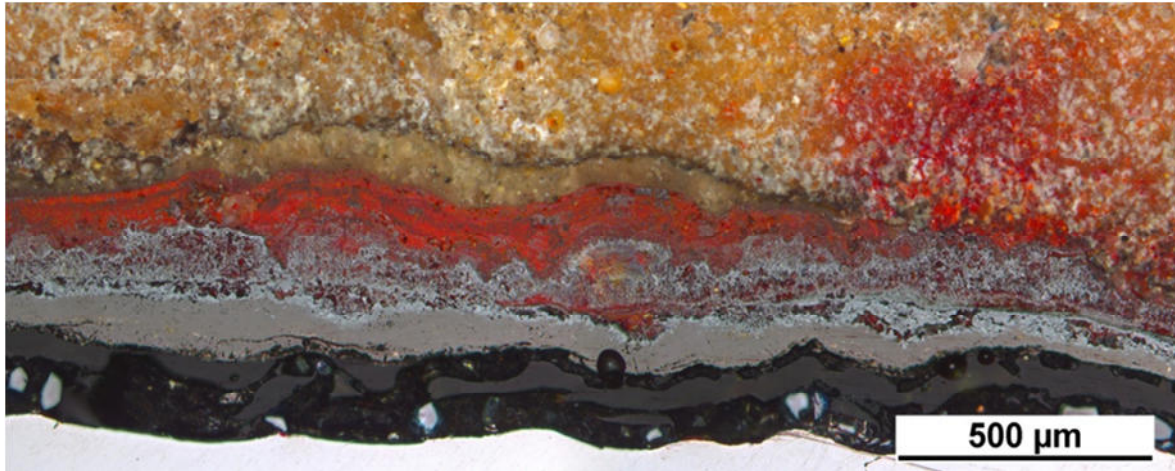


Abb. 14: Aufnahme des Bereichs starker Korrosion mit polarisiertem Licht zeigt drei verschiedene Farben und damit Eisenoxidarten.

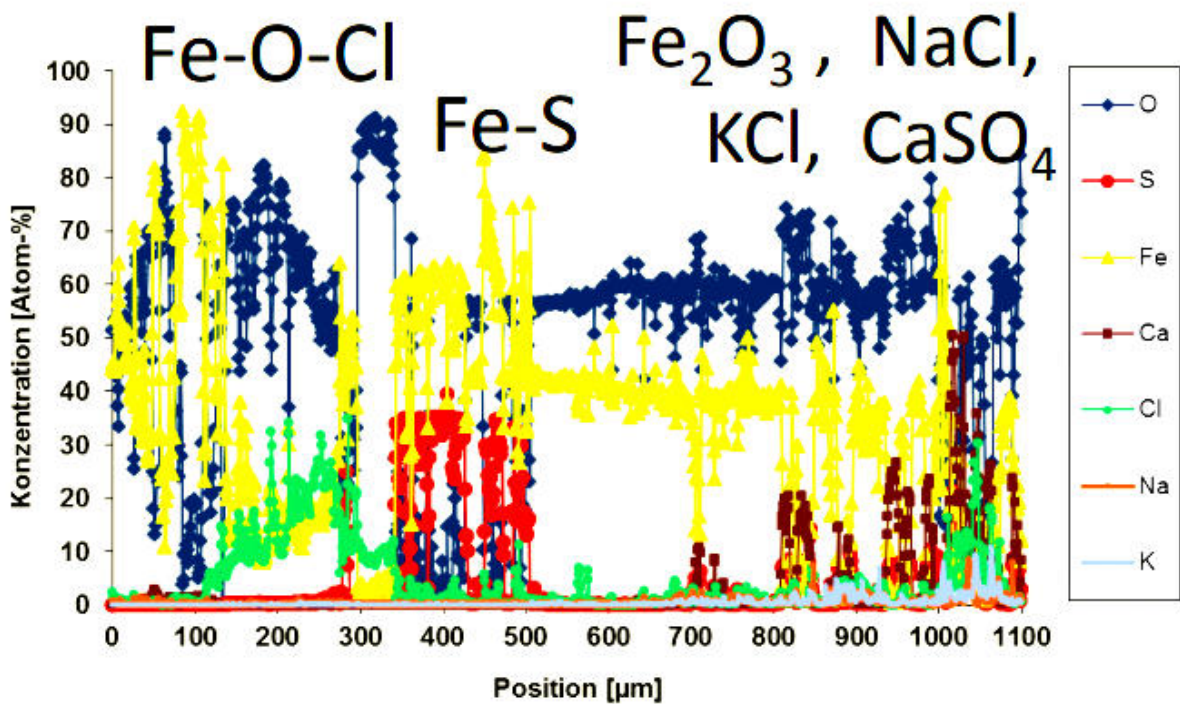


Abb. 15: Mikrosonden „Linescan“ der Randzone (Übergang zum Metall bei Position 0 μm).

Zuletzt wurde bei den rastermikroskopischen Untersuchungen eine interessante Beobachtung gemacht: Es finden sich immer wieder lokal einzeln vorliegende

Eisenkristalle (Abbildung 16). Um diese Kristallite direkt zu charakterisieren, wurden Belagsteile aus dem Bereich der starken Korrosion direkt (ohne sie einzubetten) untersucht. Dabei konnten die gleichen Kristallite nachgewiesen werden, die in den Gasphasenversuchen (Kapitel 2.1) beobachtet wurden. Ihre diskrete Lage und der Vergleich mit den Ergebnissen in 2.1 legen nahe, dass auch diese Kristallite über den Prozess der aktiven Oxidation gewachsen sind. Das heißt, dass das Eisen über die Gasphase transportiert worden sein muss. Abbildungen 17 und 18 zeigen die verschiedenen Korrosionsprodukte.

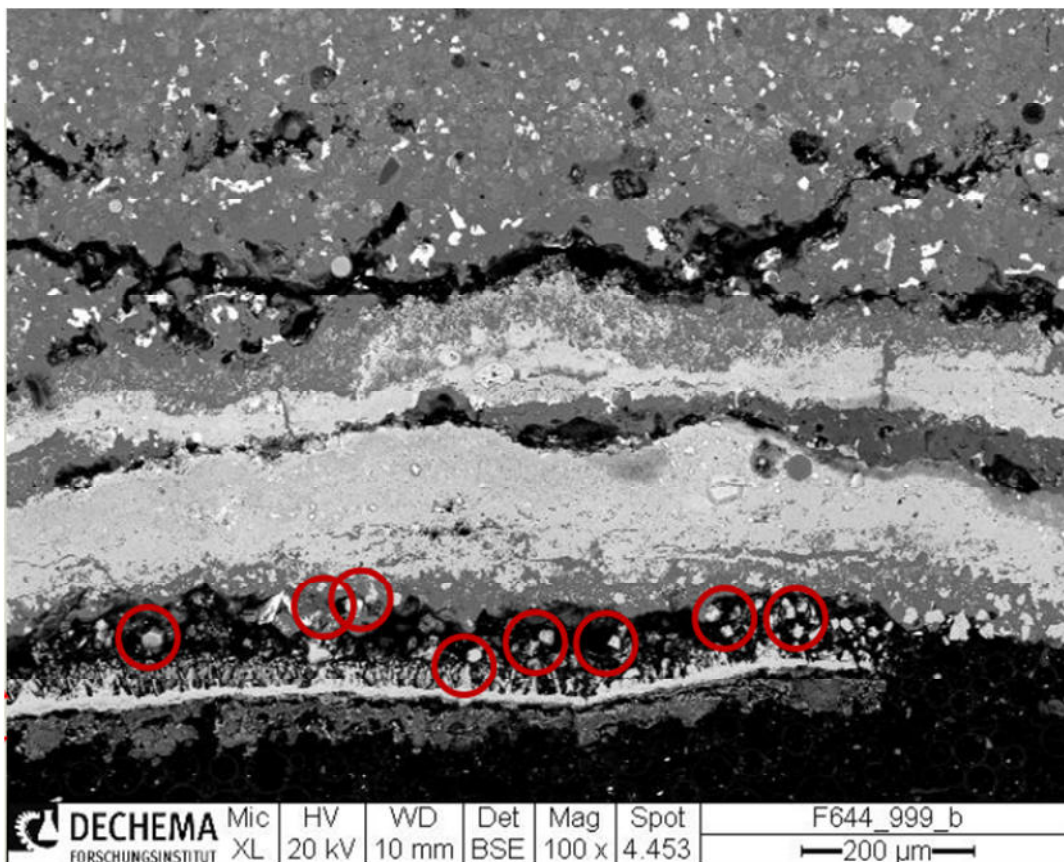


Abb. 16: Übergang Metall bis Belag (in Rot sind diskrete Eisenoxidpartikel markiert)

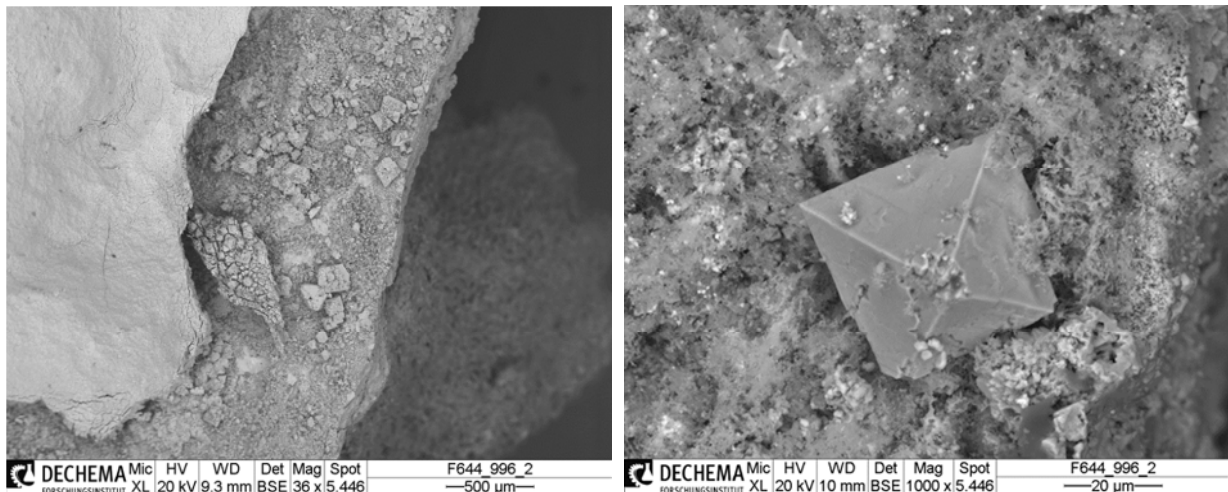


Abb. 17: Eisenoxidkristalle in geringer Vergrößerung

Abb. 18: Einzelner Eisenoxidkristall im Belag

2.2.3 Fazit Belagsuntersuchung des Rückläufers

Die detaillierte Belagsuntersuchung des Rückläufers aus der Anlage bestätigte grundsätzlich das Bild, das auch bereits in der Literatur für den schichtweisen Aufbau der Korrosionsprodukte vorhanden ist, allerdings mit einigen neuen Details. In Abbildung 18 ist der aufgrund unserer Ergebnisse ermittelte Aufbau zwei Literaturquellen gegenübergestellt. Bereits 1972 wurde der Schichtaufbau treffend beschrieben und später von Waldmann et al. bestätigt. Interessanterweise beschreiben Miller et al. ein „Eisenoxidpulver“ genau in der Zone, in der mittels Rasterelektronenmikroskop die Eisenkristallite gefunden wurden. Deren Vorkommen ist ein direkter Beweis für die Theorie der aktiven Oxidation, da solche Kristalle nur über die Gasphase gewachsen sein können.

Ein weiteres Detail ist der Sauerstoffgehalt in der metallnahen Zone, der im Fall der Mikrosondenuntersuchungen jeweils zu stöchiometrischem Fe-O-Cl passt. In manchen thermo-dynamischen Datenbanken ist diese Verbindung in dem fraglichen Temperaturbereich stabil [38], oft fehlt diese Verbindung jedoch auch und das FeCl₂ Stabilitätsfeld ist entsprechend vergrößert. Schlussendlich ist sehr interessant, dass entgegen der landläufigen Meinung, dass gerade Schwermetallchloride wie Blei oder Zink den größten Angriff hervorrufen, im Bereich, in dem diese Metalle in signifikanter Menge auftraten eine geringe Korrosion vorliegt.

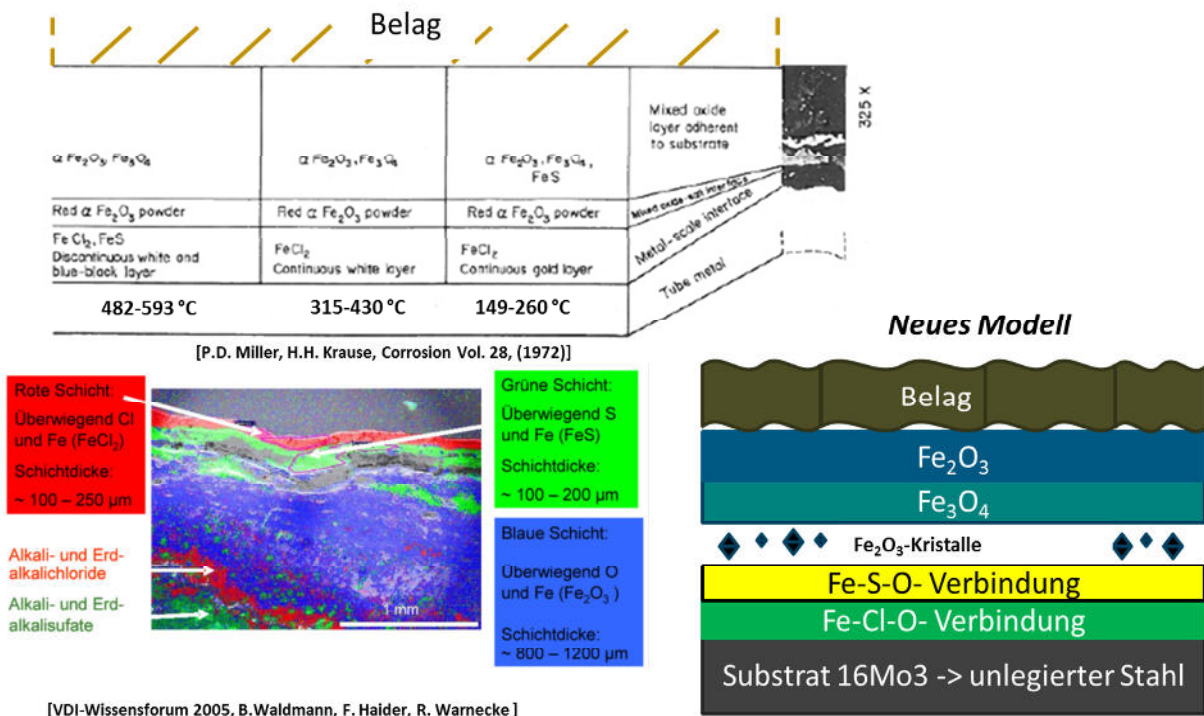


Abb. 19: Neues Schichtmodell im Vergleich zu den in der Literatur berichteten Schichtfolgen

2.3 Untersuchungen unter Belägen

2.3.1 Durchführung

Um die Auswirkungen eines Belages auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen wurden vergleichend zu Abschnitt 2.1 Auslagerungsversuche mit verschiedenen Belägen durchgeführt. Hierfür wurde zum einen Aluminiumoxid ausgewählt, da es im Vergleich zu Eisen und in Kontakt mit der Versuchsatmosphäre inert ist. Des Weiteren wurden ein synthetisches Salz und ein aus einer Anlage entnommener Aschebelag untersucht um den Einfluss chemisch aktiver Salze zu untersuchen. Als Atmosphäre mit hohem Sauerstoffpartialdruck wurde die WTE-Atmosphäre (vgl. Tabelle 2) gewählt [28], die 0,1 Vol.-% HCl + 0,01 Vol.-% SO₂ + 8 Vol.-% O₂ + 17 Vol.-% H₂O + 10 Vol.-% CO₂ + Rest N₂ enthielt. Zusätzlich wurde eine Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck (15 ppm O₂) und HCl- und SO₂-Gehalten (jeweils 0,01 Vol.-%) gewählt (Rest N₂), um die Bedingungen unter Ablagerungen zu simulieren. CO₂ wurde dabei vernachlässigt. Bei jeder Parameter-Kombination

wurden zwei Proben aus 16Mo3 (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) ausgelagert, die wie in Abschnitt 2.1 beschrieben geschliffen und gereinigt wurden.

Vor den Versuchen wurden alle Proben vermessen und gewogen. Jede Probe wurde separat in einen Tiegel aus Aluminiumoxid gelegt. Das Gewicht der Proben mit Tiegeln und das Gewicht der Proben in den Tiegeln mit Belag wurde bestimmt.

Das verwendete Aluminiumoxid (Carl Roth) bestand überwiegend aus Körnern $>100\ \mu\text{m}$ mit einem Feinkornanteil ($<63\ \mu\text{m}$) von 30%. Vergleichend wurde ein feinkörniges Al_2O_3 -Pulvers (Amperit 740, Korngröße $<5\ \mu\text{m}$, H.C. Starck) und ein grobes Al_2O_3 -Pulver ($\sim 100\ \mu\text{m}$) verwendet um den Einfluss der Porenstruktur des Belags zu untersuchen. Im Folgenden werden die drei Pulver als Typ 1 (63-100 μm , Standard), Typ 2 ($\sim 100\ \mu\text{m}$, grob) und Typ 3 ($<5\ \mu\text{m}$, fein) bezeichnet. Im ersten Teil der Versuche waren alle Proben bis 10 mm über die Probenoberkante mit Aluminiumoxid-Pulver bedeckt. Die Auswirkung des Bedeckungsgrades wurde anhand von zwei Bedeckungsgraden 2 mm und 10 mm über der Probenoberkante untersucht.

Um schließlich auch noch den Einfluss solcher chemisch inerte Ablagerungen mit dem chemisch aktiver Salze zu vergleichen, wurde ein synthetisches Salz mit jeweils 5 Massen-% NaCl, KCl, Na_2SO_4 und K_2SO_4 sowie 80% CaSO_2 , wie in [39] vorgeschlagen, in den Tiegeln verwendet, sowie auch eine aus einem Überhitzer in Betrieb entnommene Ablagerung; in beiden Fällen wurden die beiden verschiedenen Bedeckungsgrade verwendet.

Nach der Auslagerung wurden alle Proben inkl. Tiegel gewogen, im Fall der bedeckten Proben auch inkl. Ablagerungen von Eisenoxiden im Tiegel. Dann wurde jeweils eine Probe aus jeder Parameter-Kombination für metallographische Untersuchungen präpariert, während die andere für die Quantifizierung des Materialabtrags verwendet wurde. Alle Querschliffe wurden wasserfrei präpariert und zur Bestimmung des Materialabtrags wurden die Korrosionsprodukte nasschemisch entfernt, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben.

2.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Einfluss des inerten Al_2O_3 -Pulver-Belags auf die Korrosionsraten

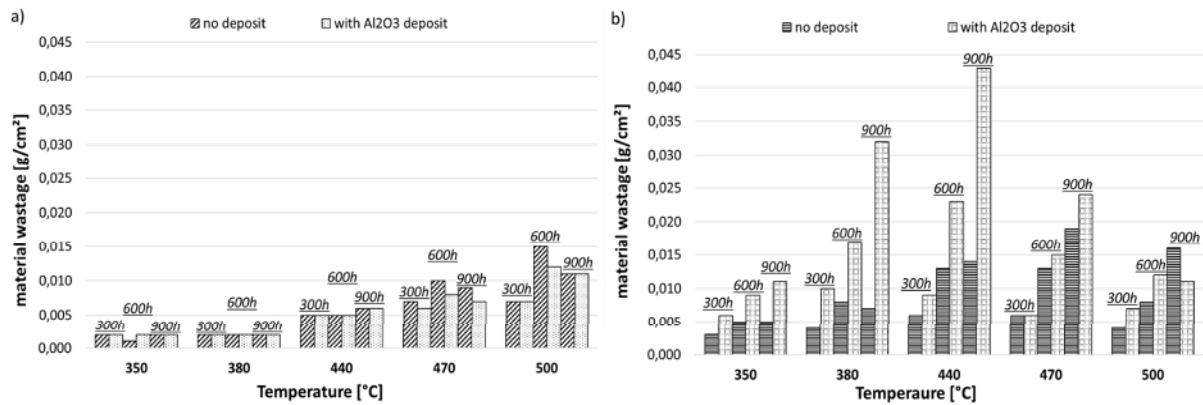


Abb. 20: Einfluss von Al₂O₃-Pulver-Belag auf den Materialabtrag als Funktion der Auslagerungstemperatur und Zeit in a) synthetischer WTE-Atmosphäre und b) 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂.

Abbildung 20 zeigt den Materialabtrag aus den Versuchen bei niedrigem Sauerstoffgehalt mit 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ und in synthetischer WTE-Atmosphäre mit und ohne Al₂O₃-Belag im Vergleich. Interessanterweise kann in der synthetischen WTE-Atmosphäre kein Einfluss des inerten Belags auf die Korrosionsrate von 16Mo3 festgestellt werden (Abb. 20a), die Oxidation des Werkstoffs dominiert den Korrosionsprozess, und der Einfluss von Chlor kann unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden [30]. Im Gegensatz dazu nahm der Materialabtrag in der sauerstoffarmen Atmosphäre unter Al₂O₃ zu; am stärksten war dieser Effekt bei 380 °C und 440 °C (Abb. 20b). Bei höheren Temperaturen zeigte sich wiederum ein geringerer Einfluss auf die Korrosionsrate. Bei den Proben, die einen Einfluss der Al₂O₃-Ablagerung zeigten, war das Aluminiumoxid nach der Auslagerung in der Nähe der Probenoberfläche grau gefärbt. Das verfärbte Pulver klebte zudem an der Probe (Abb. 21a). Solche grauen Partikel in der Al₂O₃-Ablagerung müssen wiederum über Gasphasenreaktionen entstanden sein; sie konnten mittels REM- und EDX-Analyse als kristalline Eisenoxide mit einem Fe/O-Verhältnis von ungefähr 2:3 identifiziert werden (Abb. 21b). Eine Detailansicht solcher Kristalle ist in Abbildung 22 dargestellt.

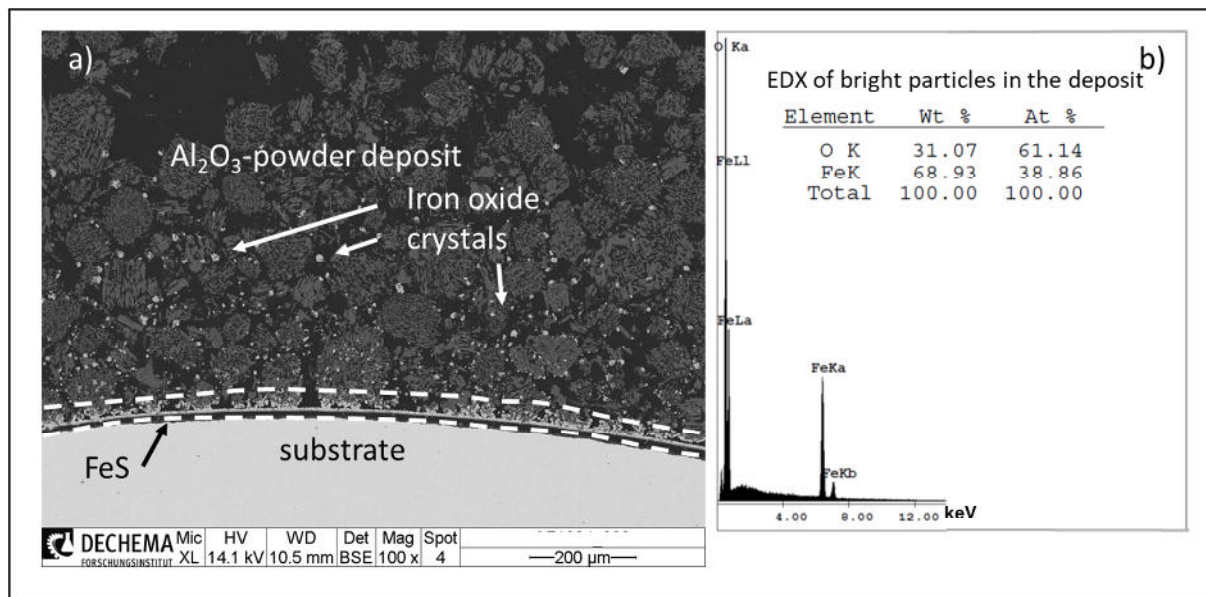


Abb. 21: a) REM-BSE-Bild von Al₂O₃-Pulver Typ 1 und Korrosionsprodukten nach 300 h Auslagerung in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ bei 440 °C. b) Ergebnis der EDX-Analyse des kristallinen Korrosionsprodukts in Al₂O₃-Pulver.

Demnach dominieren Chlor und seine flüchtigen Korrosionsprodukte in einer Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck den Korrosionsprozess, und sie sind am wichtigsten für die Korrosionsmechanismen besonders im betrachteten Temperaturbereich von WTE-Kraftwerken um 400 °C (Abb. 20b). In Übereinstimmung mit dem Modell der aktiven Oxidation von McNallan et al. [11] können die flüchtigen Chloride auf ihrem Weg von der Probenoberfläche zur Gasatmosphäre oxidieren und dabei „graue“ Oxidpartikel in der Aluminiumoxid-Ablagerung bilden. Dabei geben sie Chlor ab, da die Thermodynamik vorgibt, dass die Metallchloride bei steigendem Sauerstoffpartialdruck in einiger Entfernung vom Metall mit Sauerstoffmolekülen reagieren müssen (Abb. 23). Hier wurde die ein Stabilitätsdiagramm aus der Literatur genommen, da in der am DFI vorliegenden Factsage der FeOCl nicht vorhanden ist..

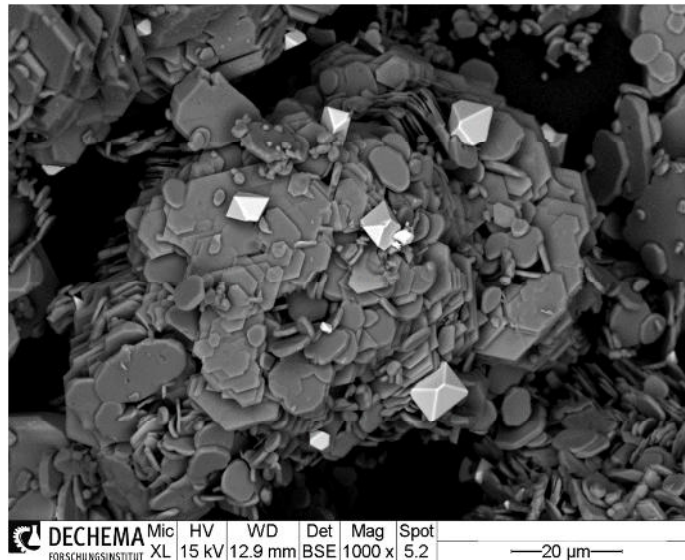


Abb. 22: REM-BSE-Bild von oktaedrisch geformten Eisenoxid-Kristallen (helle Partikel) auf einem Al_2O_3 -Pulver-Partikel.

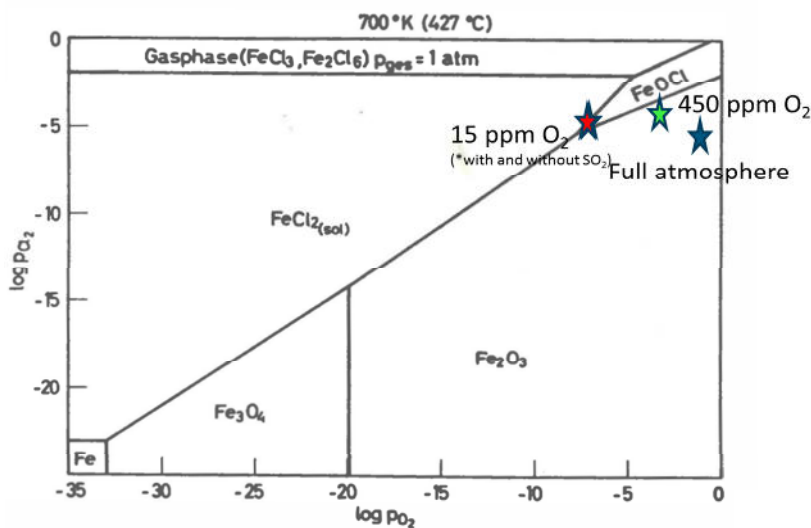


Abb. 23: Phasenstabilitätsdiagramm bei 427 °C für Eisen in einer Atmosphäre mit O_2 und Cl_2 [38] mit den mittels Factsage errechneten Partialdrücken der Atmosphären gemäß Tabelle 2

Je häufiger oder wahrscheinlicher solche Chloride Sauerstoff „sehen“, desto wahrscheinlicher ist ihre Oxidation. Da die Ablagerungen sehr porös sind, spielt Knudsen-Diffusion keine Rolle und der Gastransport sollte nicht betroffen sein. Dennoch zeigen unsere Ergebnisse, dass die Ablagerung aus Aluminiumoxid-Pulver

ein „Hindernis“ für die flüchtigen Eisenchloride auf ihrem Weg nach außen darstellt, die an der Oberfläche des Aluminiumoxids adsorbieren können, über Oberflächendiffusion kombinieren, um dort letztendlich zu reagieren und als Oxide zu nukleieren. Folglich nimmt die Verweildauer der Eisenchloride in der Nähe der Probenoberfläche aufgrund ihrer Interaktion mit den Partikeln der Ablagerung zu, und damit auch die Wahrscheinlichkeit ihrer Oxidation in der Nähe der Probenoberfläche, im Vergleich zu Versuchen ohne Ablagerung. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um den genauen Mechanismus der Oxidbildung in der Ablagerung offenzulegen, bei dem möglicherweise heterogene Keimbildung der Eisenoxide auf Ablagerungspartikeln eine Rolle spielt. Klar ist jedoch bereits, dass bei zunehmender Menge oxidierter Eisenchloride unter der Ablagerung mehr Chlor in der Nähe der Oberfläche freigesetzt wird und somit der Chlorpartialdruck zunimmt, was den Korrosionsangriff verstärkt, gemäß dem Modell der aktiven Oxidation.

Mit zunehmenden Temperaturen steigt der Dampfdruck der Eisenchloride an [41]. Bei 470 °C und 500 °C wurden folglich viel weniger von den grauen Partikeln bzw. von dem Eisenoxid in den Ablagerungen gefunden. FeCl_2 wird flüchtig und bleibt metastabil, so dass es die Partikel der Ablagerung passiert, ohne in Oxid umgewandelt zu werden. Eine Oxidation findet in diesen Fällen in der Nähe des Ofenausgangs statt, so dass kein Anstieg des $p(\text{Cl}_2)$ unter der Ablagerung verursacht wird. Somit ist bei höheren Temperaturen in chlor- und sauerstoffarmen Atmosphären ein sehr viel geringerer Einfluss der inaktiven Aluminiumoxid-Ablagerung auf die Korrosionsrate festzustellen.

Einfluss von Korngröße und Bedeckungsgrad der Ablagerung aus Aluminiumoxid-Pulver auf die Korrosionsrate

Auf Grundlage der Ergebnisse aus den Versuchen unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck wurden weitere Versuche bei 440 °C durchgeführt, da bei diesen Bedingungen der größte Einfluss der Ablagerungen auf die Korrosionsrate beobachtet worden waren. Für diese Untersuchung bezüglich der Partikelgröße und der Menge von Aluminiumoxid wurde eine Auslagerungszeit von 300 h gewählt. Die resultierenden Massenänderungen und Materialabtrags-Werte unter allen drei Typen

von Aluminiumoxid-Ablagerung sind vergleichbar, wie in Abbildung 24 gezeigt, und sind unabhängig vom Bedeckungsgrad. Interessanterweise ist zugleich eine sehr unterschiedliche Morphologie und Verteilung der Korrosionsprodukte festzustellen (Abb. 25).

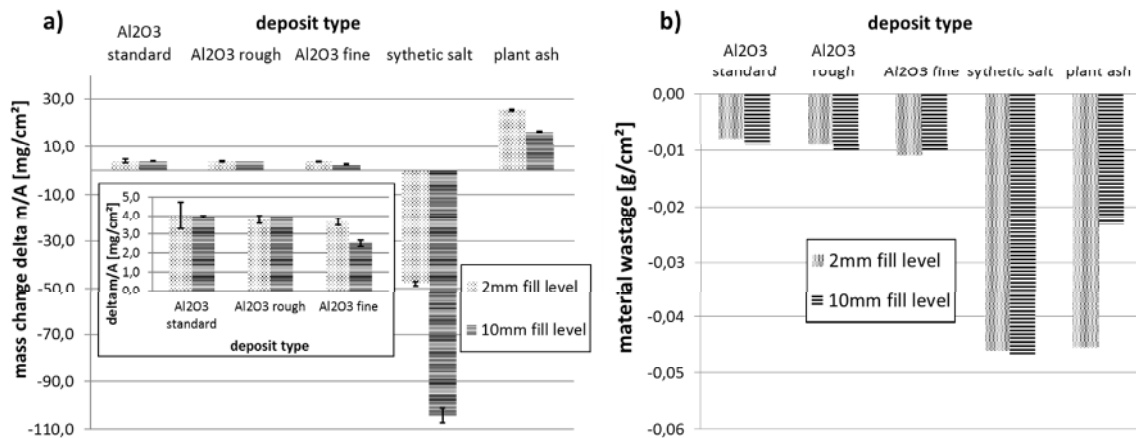


Abb. 24: a) Massenänderung und b) Materialabtrag als Funktion des Pulvertyps und Bedeckungsgrads bei 440 °C nach 300 h Auslagerung in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ (Typ 1 = standard (63-100 µm), Typ 2 = rough (~100 µm), Typ 3 = fine (<5 µm)).

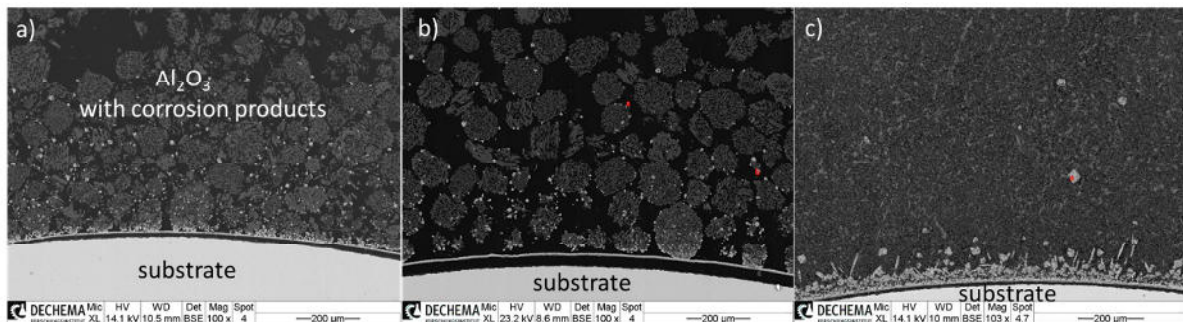


Abb. 25: REM-BSE-Bilder der drei Al₂O₃-Typen nach 300 h Auslagerung in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ bei 440 °C. a) 63-100 µm (Typ 1), b) ~100 µm (Typ 2), c) <5 µm (Typ 3).

Chemisch ähneln sich die Korrosionsprodukte unter allen drei Ablagerungstypen sehr stark. Sehr nah am Metall besteht die Korrosionsschicht aus einem eisen-, sauerstoff- und chlorreichen Belag, überlagert von Eisensulfid (FeS), wie beispielhaft

für das Standard- Al_2O_3 -Pulver im ESMA-Linienprofil (Abb. 26a) und in ausgewählten Elementverteilungsbildern (Abb. 26b) gezeigt wird. Oberhalb dieses Belags werden Eisenoxidkristalle gefunden, wie weiter oben gezeigt.

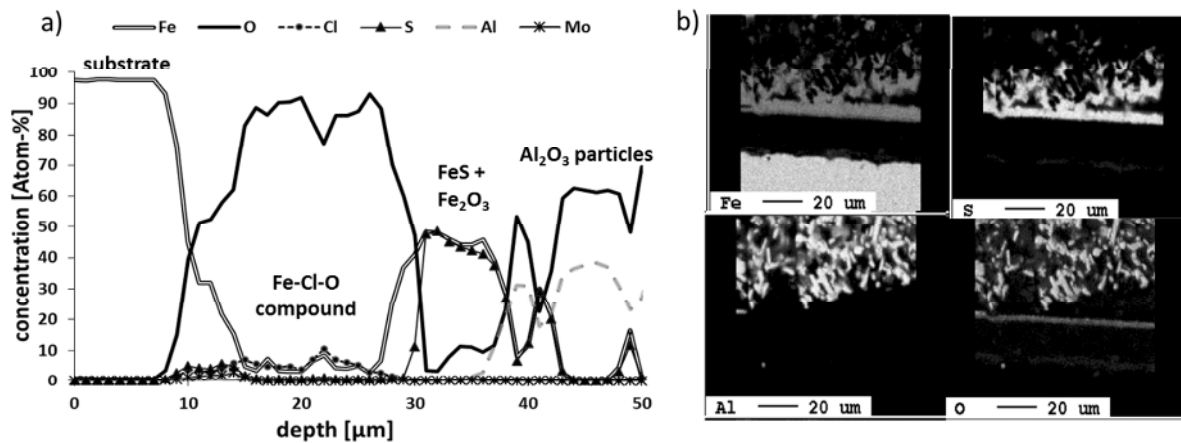
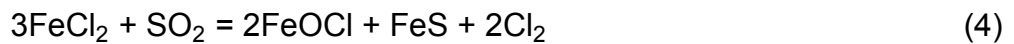


Abb. 26: a) ESMA-Linienprofil und b) ESMA-Elementverteilungsbilder der Grenzfläche Substrat / Korrosionsschicht auf 16Mo3 nach Auslagerung in 0,1% HCl + 0,01% SO_2 + 15 ppm O_2 + Rest N_2 bei 440 °C für 300 h, bedeckt mit Al_2O_3 -Pulver.

Die Entstehung von FeS ist typisch für WTE-Korrosionsschichten; sie geschieht bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck nahe am Metall [7;42]. Dies weist darauf hin, dass SO_2 (das laut hier nicht gezeigten Berechnungen mittels Factsage in der vorliegenden Atmosphäre bei den vorliegenden Temperaturen über SO_3 stabil bleibt), wie bereits beschrieben dissoziiert [43]. Der freigesetzte Schwefel und Sauerstoff reagieren dann mit Eisen oder mit Eisenverbindungen. Dabei ist anzunehmen, dass bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck SO_2 anstelle von O_2 als Oxidans in der aktiven Oxidation fungiert. Interessanterweise werden keine sauerstoffhaltigen Korrosionsprodukte zusammen mit dem FeS gefunden, aber Sauerstoff wird zusammen mit Eisenchloriden detektiert. Demnach ist es möglich, dass Oxichloride (FeOCl) gebildet wurden. Diese Verbindung wurde auch in früheren Arbeiten in diesem Temperaturbereich gefunden [38;44]. Oxichloride verhalten sich ähnlich wie Chloride; sie sind flüchtig und werden in weiterer Entfernung vom Metall in Oxide umgewandelt, wie von A.W. Henderson gezeigt [36]. Die möglichen chemischen Reaktionen sind in den Gleichungen 4-6 aufgeführt:



Solche Reaktionen können auch erklären, warum die Kristalle oft etwas FeS an ihrer Oberfläche aufweisen (Reaktion 4). Das war bereits auf Abbildung 8b (heller Belag an Stelle 2) zu sehen.

Ein weiterer Aspekt, der eine detailliertere Betrachtung verdient, ist die Art der gefundenen Eisenoxid-Kristalle. Wie oben beschrieben (Abb. 8 und 10), weisen die EDX-Messungen der Kristalle auf Hämatit hin, ihre kubische Struktur ist jedoch typisch für Magnetit. Auch Reichel beschreibt in seiner Arbeit diese Korrosionsprodukte als pseudomorphe Hämatit-Kristalle, die aus Magnetit entstehen [14]. Diese Feststellungen lassen den Schluss zu, dass es sich bei den Kristallen um Maghemit handelt. Maghemit ist ein metastabiles Fe(III)-Oxid (Fe_2O_3) mit der gleichen Spinell-Ferrit-Struktur wie Magnetit. Aus diesem Grund ist Maghemit mit den gebräuchlichen Analysemethoden wie XRD schwer von Magnetit zu unterscheiden. Somit wären weitere Untersuchungen notwendig, um diese Vermutung zu bestätigen.

Ergebnisse aus der Auslagerung in synthetischen Salz-Belägen und Vergleich mit dem inaktiven Aluminiumoxid-Belag

Abschließend werden Massenänderung und Materialabtrag unter synthetischem Salz mit den Reaktionen verglichen, die unter dem inaktiven Aluminiumoxid-Belag ablaufen. Aus Abbildung 24 ist ersichtlich, dass die mit synthetischem Salz bedeckten Proben größtenteils eine erhöhte Massenänderung aufweisen, was auf einen starken korrosiven Angriff hinweist. Ein weiterer bedeutender Unterschied ist, dass die Proben keine Massenzunahme, sondern eine Massenabnahme aufweisen. Dies bedeutet, dass Verdampfungsprozesse das Verhalten dominieren und bedeutende Anteile der flüchtigen Spezies nicht innerhalb der Ablagerungen in stabile Korrosionsprodukte umgewandelt werden. Weiterhin ist ein Einfluss des Bedeckungsgrades auf die Massenänderung festzustellen. Proben mit einem

Bedeckungsgrad von 10 mm weisen den doppelten Massenverlust von Proben mit einem Bedeckungsgrad von 2 mm auf (Abb. 24). Beim Vergleich des Metallabtrags verschwindet jedoch der Einfluss des Bedeckungsgrades, was darauf hinweist, dass Verbindungen wie KCl oder KOH zur Verdampfung beitragen. Der Materialabtrag beträgt bei beiden Bedeckungsgraden etwa $0,046 \text{ g/cm}^2$ oder ca. $60 \text{ }\mu\text{m}$ und liegt damit *sechsmal* höher als der, der unter Aluminiumoxid-Belägen beobachtet wurde. Die Zunahme des Materialabtrags unter synthetischem Salz könnte mit der zusätzlichen Quelle von Chlor in der Form von Kaliumchlorid im Salz zusammenhängen. Bei den vorliegenden Versuchen war die verwendete Salzmenge pro Substratfläche $0,39 \text{ g/cm}^2$ (2 mm Bedeckung) und $0,72 \text{ g/cm}^2$ (10 mm Bedeckung). Gegen diese Theorie kann die Tatsache gehalten werden, dass der Bedeckungsgrad die Massenverlustrate nicht beeinflusst, was darauf hinweist, dass die Menge an Chlorid nicht direkt mit dem Materialabtrag zusammenhängt. Dies bedeutet, dass oberhalb einer bestimmten Chlormenge die Korrosionsrate keine Funktion des $p(\text{Cl}_2)$ mehr ist. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Grabke et al. [20], die zeigten, dass eine Änderung der NaCl-Menge, die auf einer konstanten Fläche aufgebracht wurde, die Korrosionsrate nicht beeinflusste.

Die Auslagerung in synthetischem Salz führt zu einer sichtbaren Farbänderung des Salzes. Die Verfärbungen sind symmetrisch ringförmig um die zylindrische Probe verteilt, siehe Abbildung 27. Wieder ist eine graue Färbung direkt über der Probenoberfläche sowie eine rote Farbe in der äußeren Schicht zu sehen. Bei 10 mm Bedeckungsgrad musste einiges Salz entfernt werden, bis rot verfärbtes Salz zum Vorschein kam. In einer Entfernung von ca. 2 mm von der Probenoberfläche ist das Salz bei beiden Bedeckungsgraden stark versintert. Salzbereiche in über 2 mm Entfernung vom Metall weisen fast keine Änderung ihrer Farbe und der pulverigen Erscheinung auf. Um die Probe zieht sich ein grauer Ring bis zu $\sim 700\text{-}800 \text{ }\mu\text{m}$ oberhalb der Metalloberfläche. Er ist etwas weiter entfernt von der Metallgrenzfläche als bei dem Versuch mit grobkörnigen Aluminiumoxid-Belägen ($\sim 500 \text{ }\mu\text{m}$) und besteht aus ähnlichen Eisenoxid-Kristallen, wie sie in den Al_2O_3 -Pulver-Belägen gefunden worden waren.

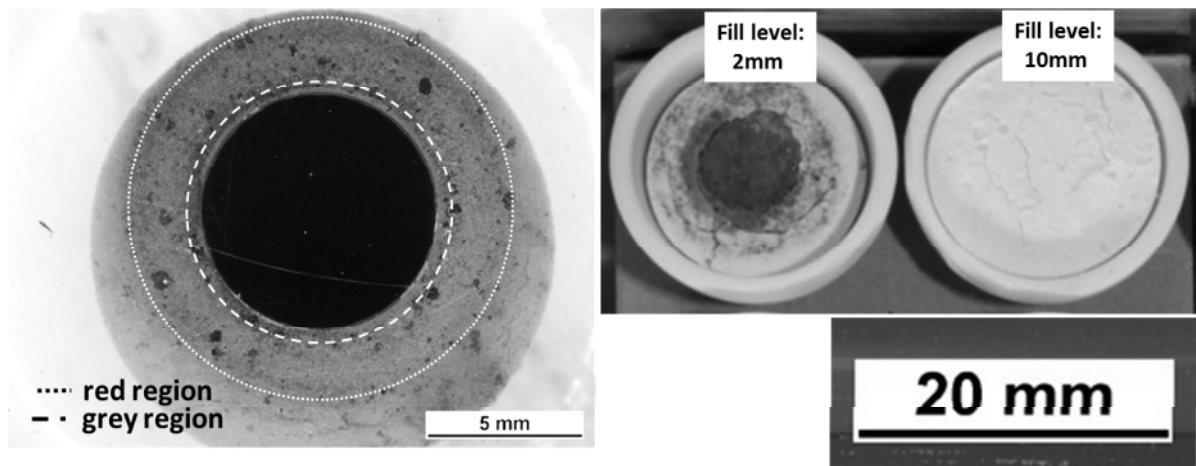


Abb. 27: 16Mo3 nach 300 h Auslagerung in synthetischem Salz (je 5 Gew.-% NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ und 80 Gew.-% CaSO₄) in der Atmosphäre 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ bei 440 °C.

Auf dem in Abbildung 28 gezeigten REM-Bild erscheint diese Fläche als heller äußerer Ring. Die Ergebnisse der EDX-Messungen in den Flächen a-d, die in Tabelle 4 zusammengefasst sind, zeigen, dass im grau gefärbten Bereich des Salzes bis zu 4 Atom-% Fe gemessen wurden. Außerhalb der verfärbten Bereiche werden nur Eisengehalte von maximal 1 Atom-% gemessen. Weiterhin ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Bereichen des Belags in der äußeren Übergangszone, ca. 2 mm zwischen dem verfärbten und dem nicht verfärbten Salz, der Gehalt an Kalium stark erhöht. Dieses Kalium + Natrium ist etwas niedriger als der Cl-Gehalt, was darauf hinweist, dass alle Alkalimetalle in dieser Zone als Chloride vorliegen.

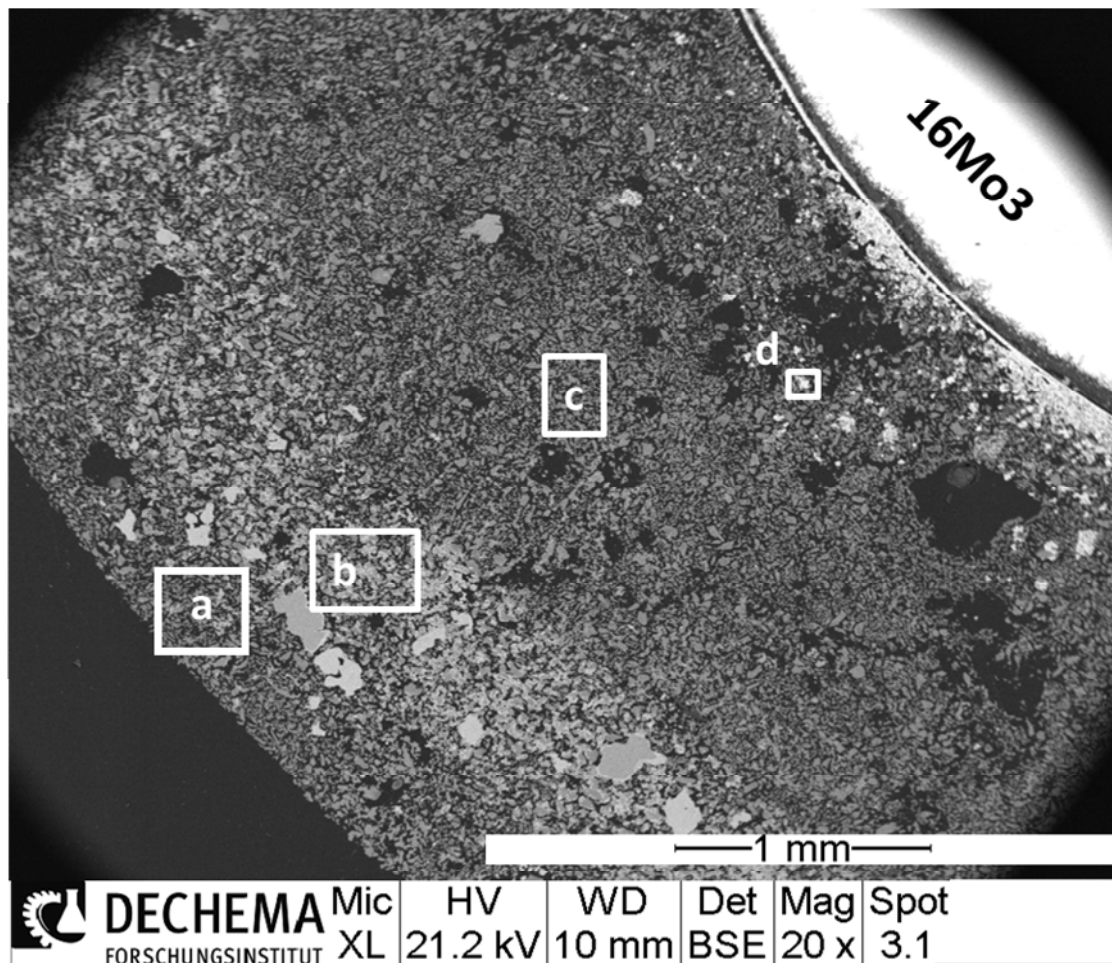


Abb. 28: REM-BSE-Bild eines Querschliffs von 16Mo3 mit Belag aus synthetischem Salz nach 300 h Auslagerung in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂ bei 440°C.

Tabelle 4: Mit EDX bestimmte Elementzusammensetzung ausgewählter Flächen (siehe Abb. 18) der Korrosionsprodukte und Ablagerungen auf 16Mo3 nach Auslagerung in synthetischem Salz bei 440 °C über 300 h in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂.

Region	Elementzusammensetzung [Atom-%]						
	O	Na	S	Cl	K	Ca	Fe
a	60,2	4,4	15,2	4,5	1,9	11,3	1,8
b	51,7	3,9	9,5	14,6	8,5	7,6	4,3
c	62,3	1,6	16,6	2,0	-	13,3	4,2
d	58,0	-	-	-	-	-	42,4

Weitere Hinweise auf diese Annahme sind: (i) dass die Partikel in der „roten“ Zone aus NaCl-KCl-Salzmischungen mit einer eutektischen Morphologie bestehen, wie in Abbildung 29 gezeigt, und (ii) eine Anreicherung von Kalium in der rechten oberen Ecke des Elementverteilungsbildes an einer Stelle, an der kein Sauerstoff gemessen wurde. Im Gegensatz dazu weisen die Ergebnisse von E. Schaal bei Verwendung der gleichen Salzmischung darauf hin, dass unter 510 °C keine geschmolzene Phase im Salz vorhanden sein sollte [39]. Eine Möglichkeit, den Schmelzpunkt zu senken, wäre die Gegenwart dritter Komponenten wie etwa FeCl_2 , die Eutektika bilden können. FeCl_2 wurde in dem Partikel mit der eutektischen Struktur (Abb. 29) nicht gemessen, aber an anderer Stelle (Abb. 30). Beim Vorliegen ternärer Na-K-Fe Salze, kann der Schmelzpunkt auf 355 °C bzw. 370 °C abgesenkt werden kann [45].

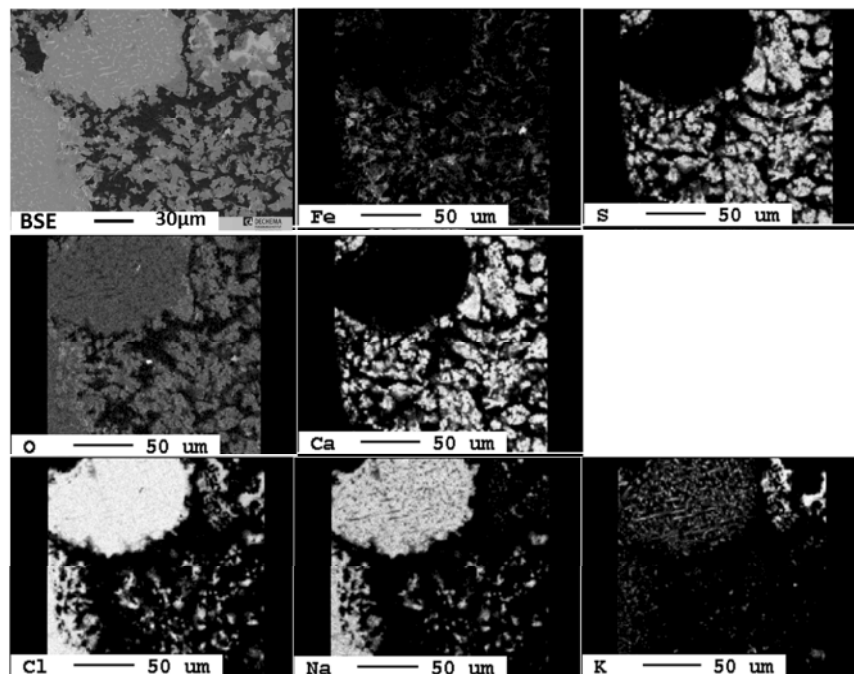


Abb. 29: BSE- und Elementverteilungsbilder der synthetischen Salzbeläge nach 300 h Auslagerung bei 440 °C in 0,1% HCl + 0,01% SO_2 + 15 ppm O_2 + Rest N_2 .

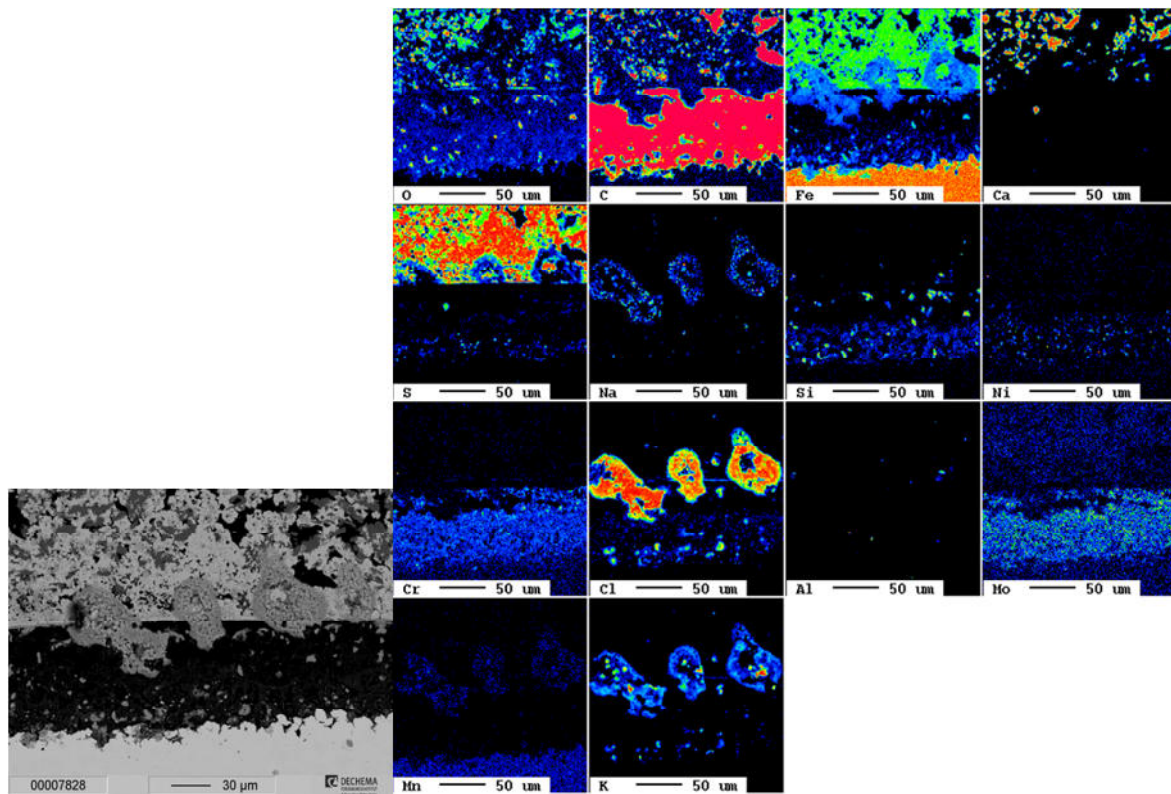


Abb. 30: Erstarrtes KCl-NaCl-FeCl_2 : Eutektikum nach Auslagerung unter 10 mm synthetischer Asche ($440^\circ\text{C}/300\text{h}$)

Ähnlich wie im Versuch mit dem inaktiven Belag zeigen die Proben nach Auslagerung in synthetischem Salz auch eine FeS -Korrosionsschicht oberhalb der Metalloberfläche (Abb. 31). Dabei ist bemerkenswert, dass NaCl und KCl tief in der Korrosionsschicht bis zur Metalloberfläche gefunden werden, während beispielsweise Ca -haltige Verbindungen, die ebenfalls starke Chloridbildner sind, sich nur in den Belägen in weiterer Entfernung von der Probenoberfläche befinden. Verflüssigung oder hoher Dampfdruck von Alkalichloriden im Gegensatz zu Erdalkalichloriden können die unterschiedliche Mobilität solcher Spezies erklären. Die Aggressivität von KCl in Berührung mit Eisen wurde in mehreren Veröffentlichungen ausgiebig untersucht [10;39;46].

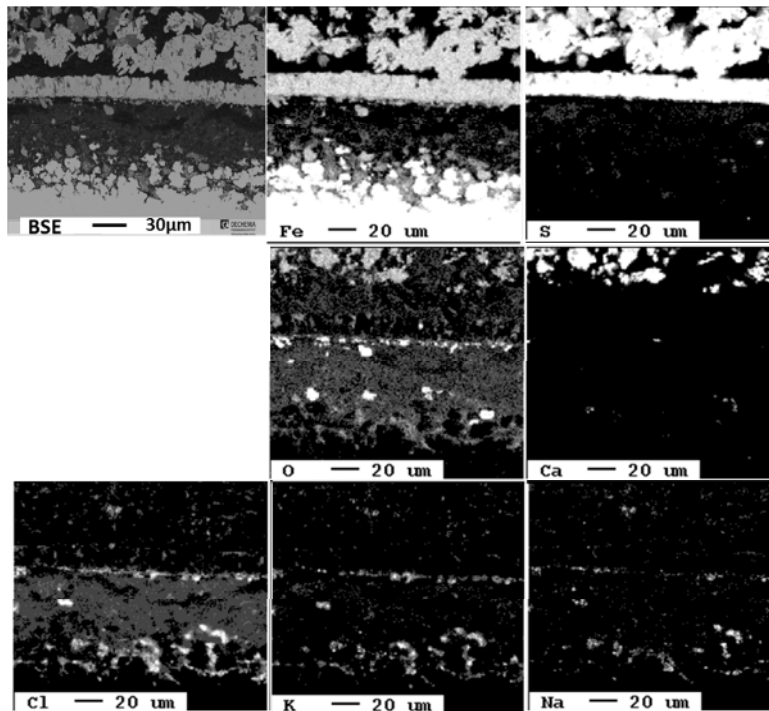


Abb. 31: BSE- und Elementverteilungsbilder der Metall-/Korrosionsschicht-Grenzfläche einer Probe nach Auslagerung in synthetischem Salz bei 440 °C über 300 h in 0,1% HCl + 0,01% SO₂ + 15 ppm O₂ + Rest N₂.

Ergebnisse aus der Auslagerung in Asche-Belägen aus einer Müllverbrennungsanlage

Überraschenderweise zeigt das „vollständig reagierte“ WTE-Salz, das von einem Rohr aus der GKS-Anlage geborgen wurde, auch einen sehr ähnlichen Materialabtrag wie das synthetische Salz, obwohl statt eines Massenverlusts wiederum eine Massenzunahme beobachtet wird. Dies zeigt, dass die Spurenelemente, die für den Korrosionsangriff auf das Metall am bedeutendsten sind, in der gealterten Asche noch immer vorhanden sind, in der die meisten Alkali- und Erdalkali-Spezies bereits sulfidiert sein sollten [21]. Interessanterweise ist die Zusammensetzung der Korrosionsschicht und die Anreicherung von NaCl und KCl in der Korrosionsschicht auf der Metalloberfläche ebenfalls mit den anderen Ergebnissen vergleichbar. Die Proben, die in WTE-Salz mit dem höheren Bedeckungsgrad ausgelagert wurden, zeigen jedoch ein anderes Verhalten. Nicht nur ihre Massenänderung beträgt nur die Hälfte, auch ihr Materialabtrag ist geringer

als bei den Proben mit dem Bedeckungsgrad 2 mm. Dabei wurde jedoch eine außergewöhnliche Beobachtung gemacht: Das WTE-Salz war stark gesintert. Um an die Probe zu kommen, musste die Ablagerung aufgebrochen werden. Zudem wurden bei Anfertigung des Querschliffs große Mengen Chlor freigesetzt, das sofort mit der frisch polierten Oberfläche reagierte. Daher war in diesem Fall keine verlässliche Analyse der Korrosionsprodukte möglich. Dies zeigt jedoch, dass das Salz so dicht wird, dass der Austausch mit der Atmosphäre eingeschränkt wird, was wiederum die Vermutung eines niedrigen Sauerstoffpartialdrucks unter WTE-Überhitzerrohr-Ablagerungen bestätigt und damit auch unseren Ansatz, die Versuche in der hier gewählten Atmosphäre durchzuführen. Somit war der weitere Korrosionsprozess nach Verbrauch des vorhandenen Sauerstoffs unter der Ablagerung aufgrund von mangelndem Gasaustausch eingeschränkt, was den in Abbildung 24b gezeigten geringeren Materialabtrag erklärt. Damit ändert sich auch die Reaktionskinetik des Korrosionsprozesses. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nicht mehr die Verdampfung und Umwandlung von Eisenchloriden. Die gesinterte Ablagerung ist nicht nur für das umgebende Gas undurchlässig, auch die entstehenden gasförmigen Chloride werden an der Diffusion nach außen gehindert. Daher kann eine Eisenchlorid-Schicht auf der Substratoberfläche entstehen, was die gewaltige Freisetzung von Chlor während der Präparation erklären würde [47].

Die stärkere Versinterung des WTE-Salzes im Vergleich zum synthetischen Salz kann den zusätzlichen im WTE-Salz enthaltenen Elementen zugeschrieben werden, wie etwa Ni, Si, Al oder Cu. Einige dieser Elemente können sogar die Korrosionsreaktionen unter der Ablagerung katalysieren, wie in [25] beschrieben. Die Probe mit dem geringeren Bedeckungsgrad bildet im Gegensatz zur Probe mit der dicken Ablagerung keine dichte gesinterte Deckschicht aus. Daher kann hier ein Gasaustausch stattfinden, und der Materialabtrag ist ähnlich zu dem, der unter synthetischem Salz beobachtet wird.

2.3.3 Fazit - Belagsauslagerungen

Das Ziel dieses Projektabschnitts war, den Einfluss chemisch aktiver und inerter Beläge auf die lokale Umgebung der Metalloberfläche und auf den daraus

induzierten Korrosionsangriff auf den unlegierten Stahl 16Mo3 in HCl- und SO₂-haltigen Atmosphären zu erforschen. Dabei wurden zunächst die Einflüsse des Bedeckungsgrades und der Korngröße der inerten Aluminiumoxid-Beläge untersucht. Schließlich wurden die Ergebnisse dieser Untersuchungen verglichen mit denen aus Versuchen in synthetischen Salzbelägen und in Ablagerungen aus einem WTE-Kraftwerk. Die Korrosionsversuche wurden im Temperaturbereich zwischen 350 °C und 500 °C durchgeführt.

In Atmosphären mit hohem Sauerstoffpartialdruck (8% O₂) wurde an Proben unter einer Al₂O₃-Pulver-Belag keine Änderung der Korrosionsraten beobachtet im Vergleich zu Proben, die ohne einen Belag ausgelagert wurden. Dies ist nochmals in Abbildung 32 dargestellt.

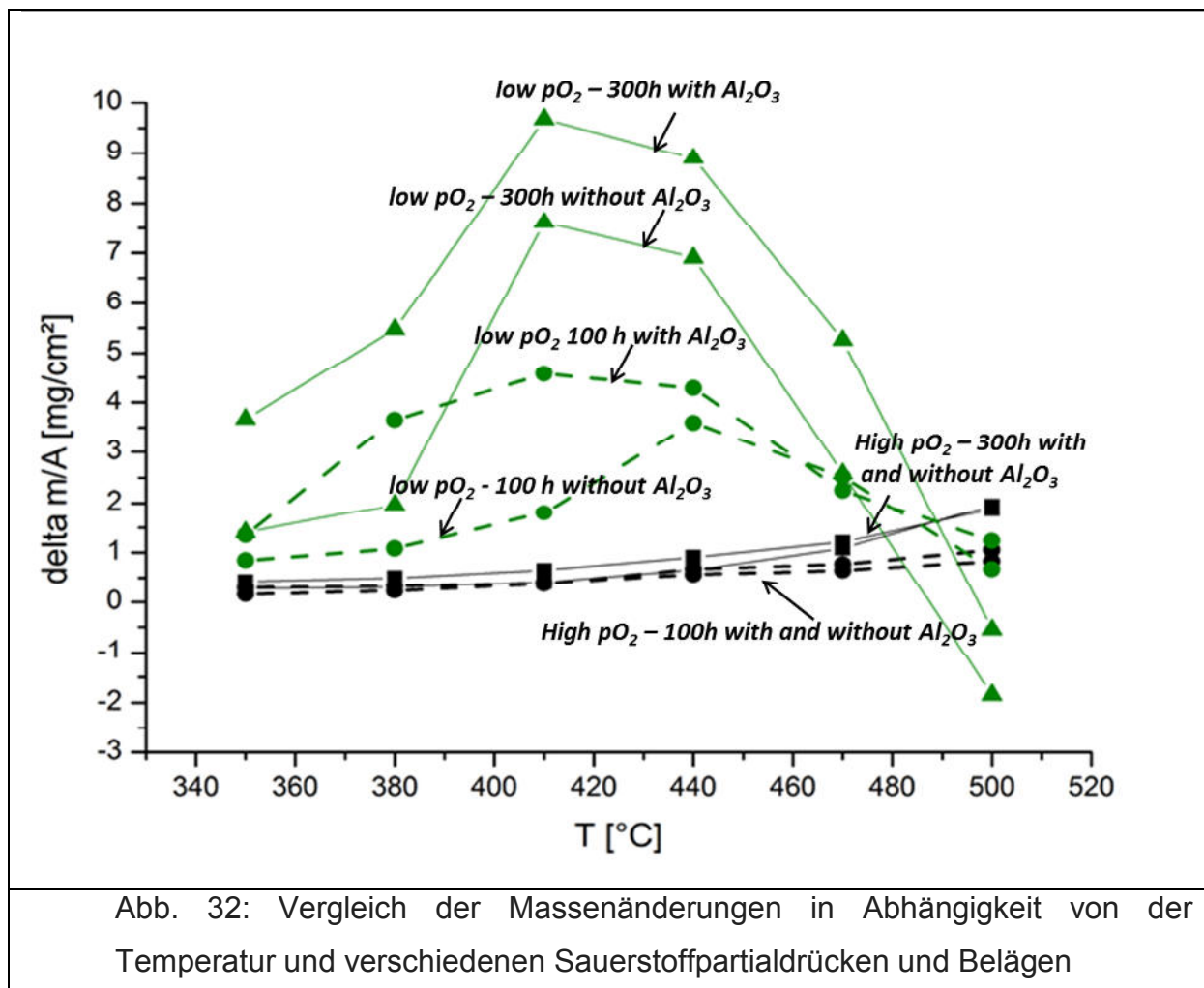


Abb. 32: Vergleich der Massenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Belägen

Ein klarer Einfluss des Aluminiumoxid-Belags zeigte sich jedoch in einer Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck, besonders bei niedrigeren Temperaturen um die 440 °C.

Da bei diesen Untersuchungen bestätigt wurde, dass in Atmosphären mit niedrigem $p(\text{O}_2)$ aktive Oxidation der dominierende Korrosionsmechanismus ist, kann der Schluss gezogen werden, dass der Belag nach der Oxidation von Eisenchloriden Chlor anreichert und so deren Freisetzung in das umgebende Gas einschränkt. Somit steigt der $p(\text{Cl}_2)$ unter dem Belag an mit einem gleichzeitigen Anstieg der Korrosionsrate. Eine weitere Betrachtung der Korrosionsraten abhängig von den Pulvereigenschaften Bedeckungsgrad und Korngrößen zeigte, dass diese Parameter nur begrenzte Einflüsse haben. Am deutlichsten war ein Einfluss sehr feinkörnigen Al_2O_3 -Pulvers auf die Morphologie der Korrosionsschicht im Vergleich zu gröberen Partikeln. Während unter feinkörnigen Belägen eine Schicht mit großen Eisenoxid-Kristallen direkt angrenzend an der Metalloberfläche gefunden wurde, führte das grobkörnige Pulver zur Bildung von kleinen Eisenoxid-Kristallen, die innerhalb der Beläge weit verteilt vorlagen. Folglich hat der Oxidationsprozess in einer bestimmten Entfernung von der Oberfläche stattgefunden.

Nach Auslagerung in synthetischen Salzen war ein sechsfach stärkerer Korrosionsangriff festzustellen, aber der Bedeckungsgrad hatte in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck keinen Einfluss auf die Korrosionsrate, was darauf hinweist, dass die höhere Korrosionsrate nicht mit höheren anfänglichen Chlorgehalten zusammenhängt. Stattdessen wurden erhöhte NaCl- und besonders KCl-Gehalte in den Belägen und in der Nähe des Metalls gefunden, und diese scheinen im Korrosionsmechanismus eine sehr aktive Rolle zu spielen.

Eine Übereinstimmung zwischen chemisch inaktiven und aktiven synthetischen Belägen war die Entstehung von FeS neben der Metalloberfläche, was auch für WTE-Überhitzerrohre beschrieben worden ist [13;42].

Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche unter WTE-Ablagerungen mit einem niedrigen Bedeckungsgrad von 2 mm waren vergleichbar mit denen, die aus den Versuchen mit synthetischen Salzen gewonnen wurden. Dagegen ergab sich jedoch unter WTE-Ablagerungen mit einem höheren Bedeckungsgrad eine sehr viel niedrigere Korrosionsrate im Vergleich zum niedrigen Bedeckungsgrad und auch zu

den Versuchen in synthetischem Salz. Aufgrund der Versinterung des Salzes war der Austausch zwischen der Ofenatmosphäre und der Metallumgebung eingeschränkt, was rückblickend das Auftreten niedriger Sauerstoffpartialdrücke selbst über den Korrosionsprodukten bestätigt. Somit sind die Bedingungen, die an der Grenzfläche zwischen der Korrosionsschicht und dem Belag herrschen, völlig verschieden von denen, die an der Grenzfläche des Belags und dem umgebenden Gas vorzufinden sind. Auch Hohmann [48] weist auf die eingeschränkte Gasbewegung aufgrund von Reaktionen im Belag hin und betrachtet sie als Hauptgrund für Chlorkorrosion.

2.4 Vergleich von Beschichtungen nach Auslagerung in einer MVA (GKS)

Drei verschiedene Beschichtungen (Hersteller: Umsicht, Häuser, Bertholdt) wurden in der MVA GKS-Schweinfurt für ca. 1,5 Jahre ausgelagert (Einbau: 11.2014 Ausbau: 4.2016). Die Auslagerungsposition befand sich im Zug 3 Linie 11 Paket 6. Die Rohroberflächen-temperatur lag bei ca. 430°C.

Die Rohrstücke wurden getrennt, geschnitten und als Makro- und teilweise Mikroschliffe eingebettet. An ausgewählten Stellen wurden Mikrosondenuntersuchungen durchgeführt.

Neben den Anlagenrückläufern wurde jeweils ein Rohrabschnitt im Ausgangszustand untersucht.

2.4.1 Ergebnisse und Diskussion: Beschichtung „Umsicht“

Die Umsicht Beschichtung besteht aus einer thermischen Spritzschicht aus Zirkonoxid auf einer thermisch gespritzten Nickelbasisschicht aus Alloy 625. Die Schichten sind relativ porös und daher vermutlich mittels atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) gefertigt. Dadurch bedingt ist auch die relativ starke Oxidation in der Alloy 625-Schicht schon während der Herstellung der Beschichtung (Abb. 33 + 34).

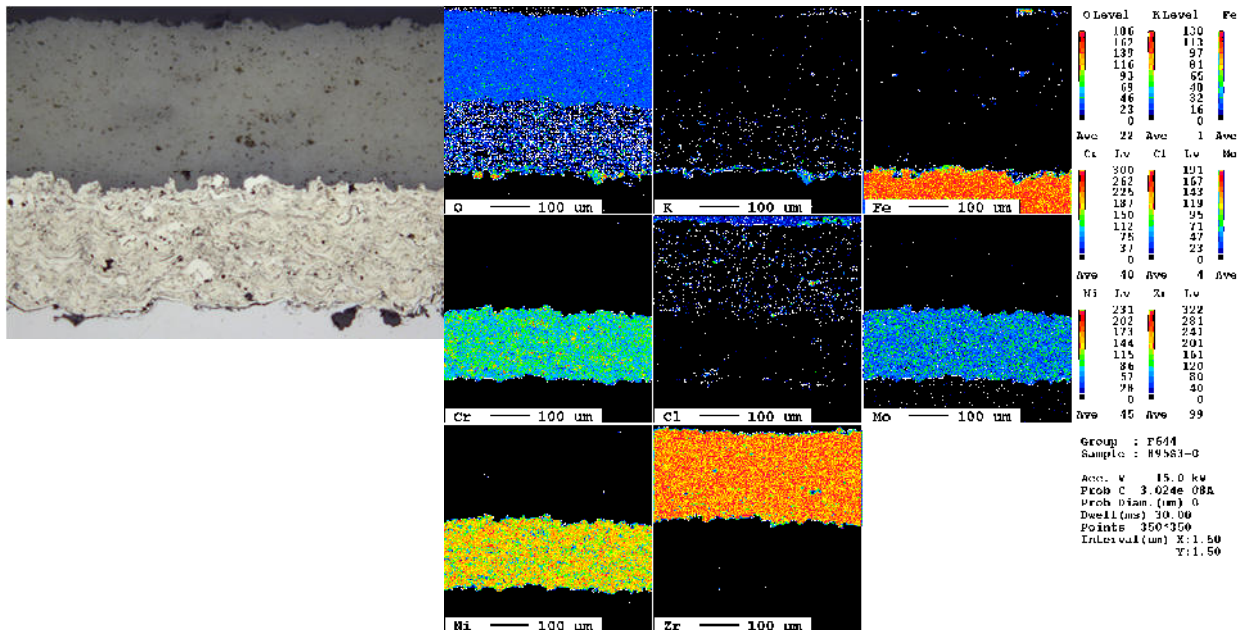


Abb. 33: Umsicht- Schicht im Ausgangszustand

Abb. 34: Elementverteilung in der metallischen Zwischen- und keramischen Deckschicht.

Die Umsicht Schicht ist eine klassische Wärmedämmbeschichtung, die die Oberflächentemperatur um ca. 150 °C herabsetzt und damit auch die Korrosionsrate reduziert, wie in Kapitel 2.1. und 2.3 dargestellt wurde. Allerdings leidet natürlich die Wärmeübertragung auf die Dampfseite.



Abb. 34: Abgelöste Stellen

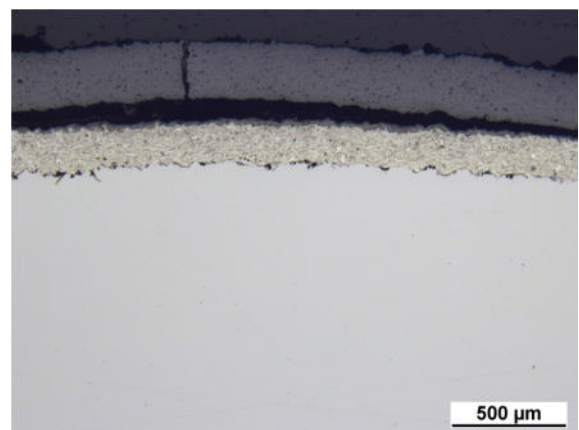


Abb. 35: Abgelöste Stelle in höherer Vergrößerung

Obwohl das Rohrstück auf den ersten Blick noch gut aussah, ist die die keramische ZrO_2 -Schicht an verschiedenen Stellen bereits abgelöst. Insbesondere, wenn die Legierung darunter bereits angegriffen ist (Abb. 34 + 35). Die APS-Schicht aus Alloy 625 hat in der vorliegenden Form nicht den an sich laut Literatur relativ hohen

Widerstand, da bereits nach dem Spritzen ein großer Teil der Schicht oxidiert vorliegt und durch die hohe Porosität eine große Oberfläche angegriffen werden kann. Als besonders kritisch ist anzusehen, dass die Alloy 625-Schicht durch die Porosität nicht gasdicht ist, unterwandert wird, und deshalb das Grundmaterial bereits vom Chlor angegriffen worden ist (Abb. 36 + 37). Damit entspricht die Schichtlebensdauer in etwa den 1,5 Jahren aus diesem Testlauf, da die Korrosion bereits weit fortgeschritten ist.

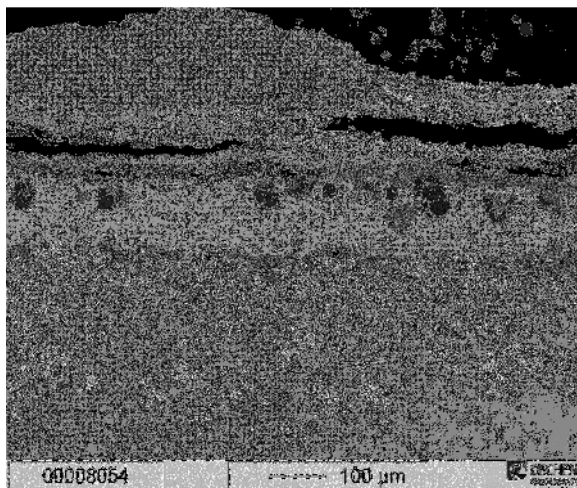
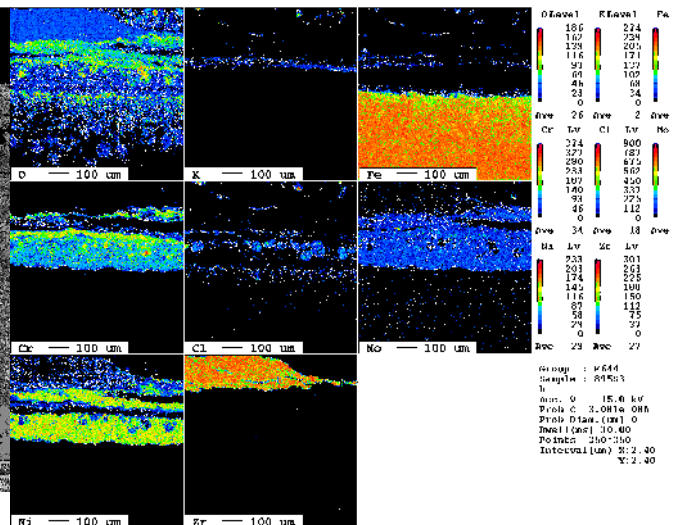


Abb. 36: Angriff im Bereich der abgelösten TBC



Stelle zusätzlich lokal stärker angegriffen ist. An dieser Stelle könnte vermutlich eine flüssige Phase vorgelegen haben, die die Legierung auflöst, wie es klassische für Typ II Heißgaskorrosion oder im Falle von Vanadatkorrosion beschrieben wird [].

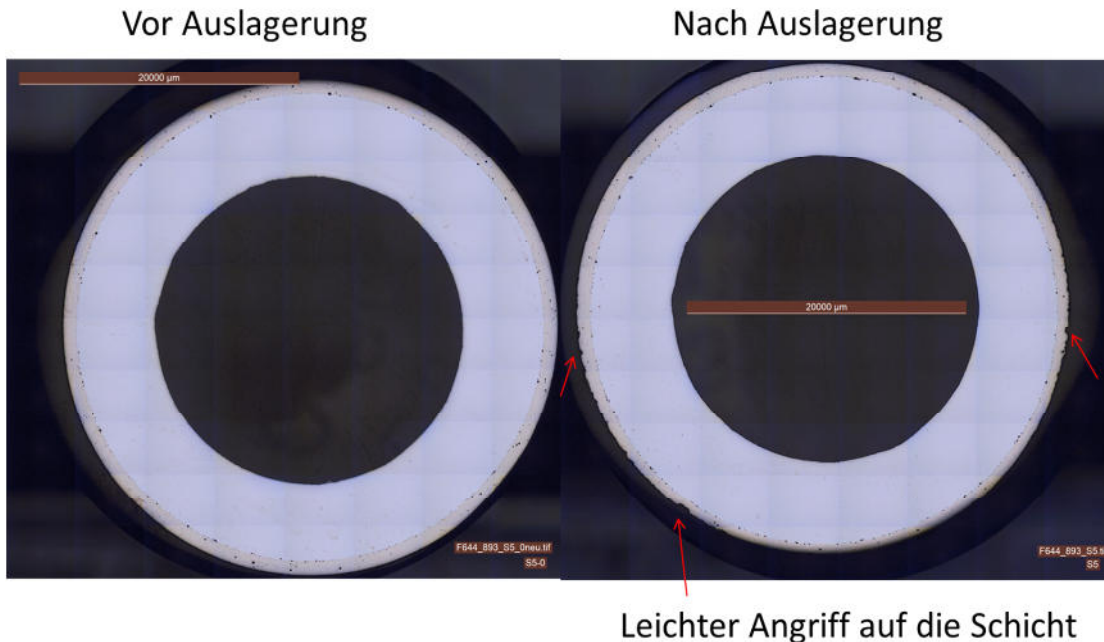


Abb. 38: Übersicht der von „Häuser“ beschichteten Rohre vor und nach der Auslagerung

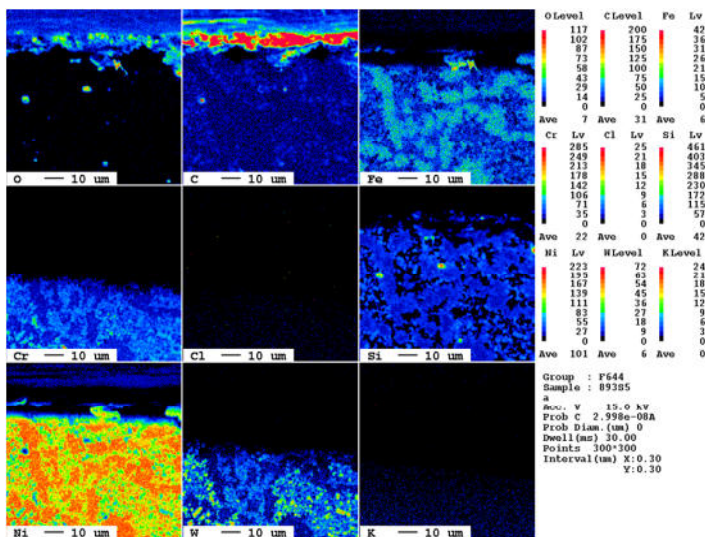


Abb. 39: Elementverteilung an einer typischen Stelle der Oberfläche

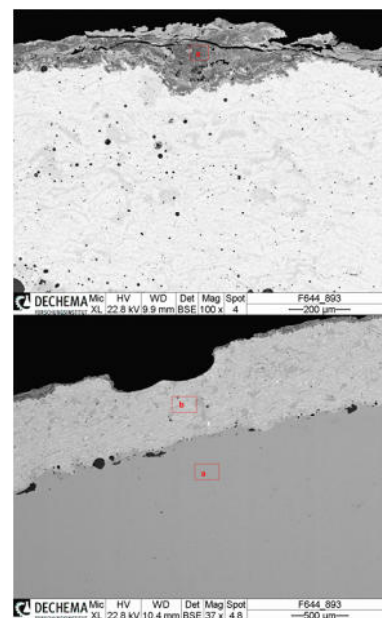


Abb. 40: Oben: Typische Korrosionsschicht Unten: Pitting – lokale Auflösung

2.4.3 Ergebnisse und Diskussion: Beschichtung „Berthold“

Die letzte Schicht wurde mittels Auftragsschweißung aufgebracht. Sie ist mit bis zu 5 mm deutlich dicker als die Spritzschichten, allerdings ist die Dickenverteilung relativ inhomogen (Abb. 41). Chemisch besteht die Schicht im Wesentlichen aus Chrom und Kobalt. Ähnlich wie die „Häuser“ Beschichtung zeigt sie ein sehr gutes Verhalten mit marginalem Angriff. Die eine Stelle, an der die Beschichtung angegriffen ist konnte sehr gut mit einem erhöhten Eisengehalt korreliert werden (Abb. 42). Zudem zeigt sich hier wiederum, dass neben Schwefel vor allem Chlor und Kalium bis an die Metallgrenzfläche vorgedrungen sind. Das bestätigt die Vermutung, dass gerade die KCl-Partikel aus Korrosionssicht entscheidende Elemente im Gasstrom sind (Vergleiche Kapitel 2.3). Hier besteht hinsichtlich der Aufbringung eventuell leichtes Optimierungspotenzial, um die Aufmischung zu vermeiden, ansonsten ist diese Beschichtung vermutlich die beständigste, vor dem Hintergrund, dass sie schlicht weg deutlich dicker ist als die Häuser Beschichtung, die ebenfalls sehr gut abschneidet. Im Falle eines lokalen Angriffs dauert es daher deutlich länger, bis die Beschichtung aufgezehrt und der Grundwerkstoff angegriffen wird.

Vor der Auslagerung



Nach der Auslagerung

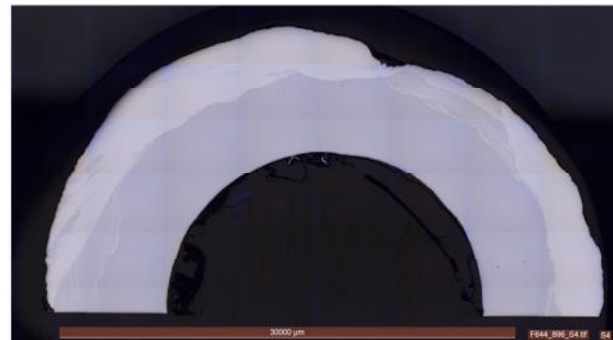


Abb. 41: Übersicht der von „Berthold“ beschichteten Rohre vor und nach der Auslagerung

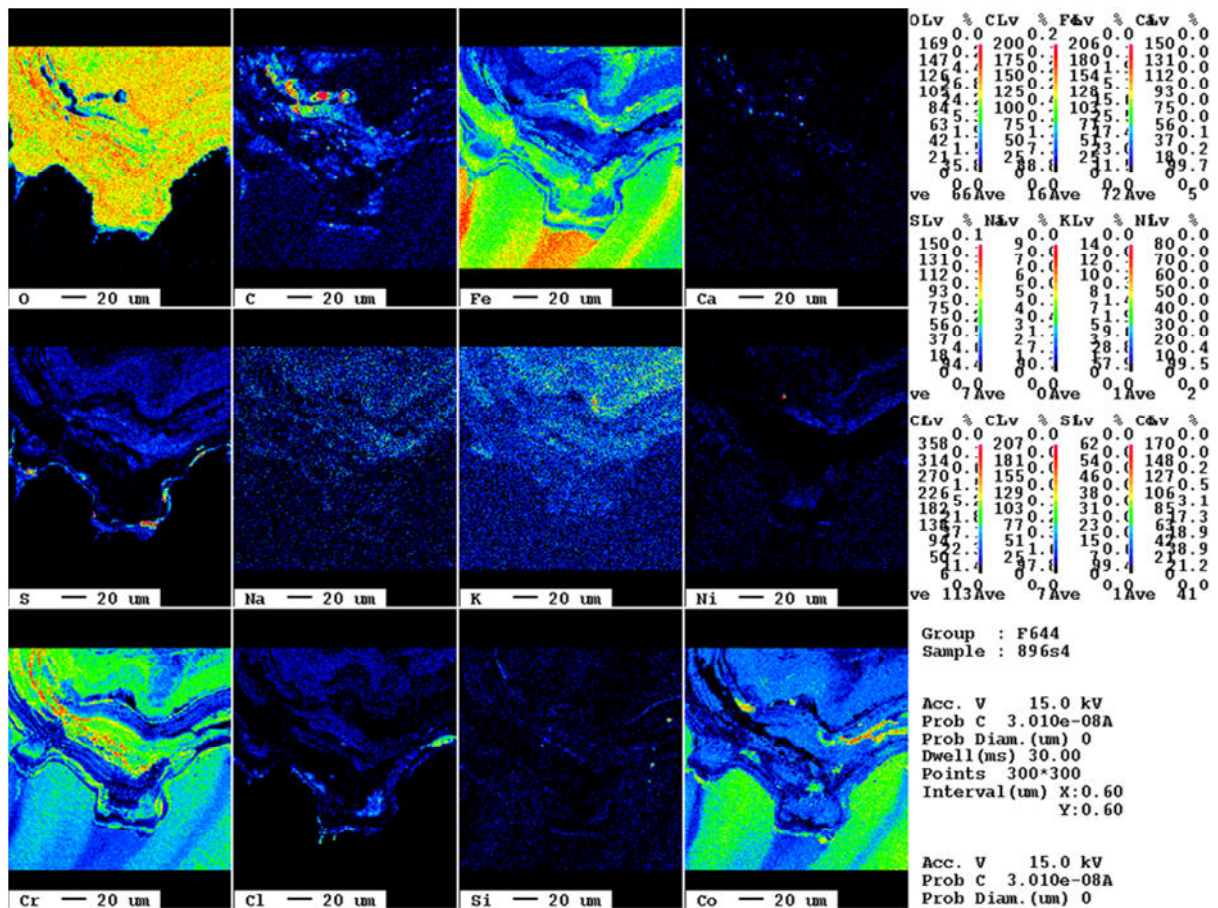


Abb. 42: Elementverteilung im Bereich des lokalen Angriffs im Bereich der Eisenaufmischung

2.4.4 Zusammenfassung der Untersuchungen an den Beschichtungen

Im Großen und Ganzen zeigen alle drei Beschichtungen eine gute Beständigkeit beim Einsatz in der MVA im Bereich der ÜH-Rohre. Beim „Umsicht“ Coating ist allerdings nach den 1,5 a die Lebensdauer der Beschichtung praktisch aufgebraucht. Zudem setzt diese die Wärmeübertragung deutlich herab, was bei einem Überhitzerrohr problematisch ist.

Bei den Beschichtungen von Häuser und Berthold ist im Mittel kaum ein Abtrag der Beschichtung zu erkennen, aber es sind jeweils lokale Angriffe sichtbar, bevorzugt an der Anströmseite. An diesen Stellen sind jeweils ca. 250 µm abgetragen. Unter der Annahme, dass der Abtrag mit ähnlicher Rate linear voranschreitet, bedeutet das bei einer Schichtdicke von 1 mm eine Beschichtungslebensdauer von 6 Jahren, im Falle von 2 mm dicken Schichten sogar 12 Jahren. Beides sind jedoch relativ teure Beschichtungslösungen.

3 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Durch das Projekt konnten verschiedene Erkenntnisse gewonnen werden:

- Unter den Belägen herrscht ein Mikroklima mit deutlich niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken
- Der Mechanismus der aktiven Oxidation konnte nachgewiesen werden
- In Zukunft sollten im Labor eher diese Bedingungen in der MV z.B. für werkstoffwissenschaftliche Neuentwicklungen nachgestellt werden
- Es gibt bereits Werkstofflösungen auf dem Markt (Häuser, Berthold), die die Überhitzerlebensdauer in der MV signifikant erhöhen können.
- Der Belag und die Korrosionsprodukte sind untrennbar mit einander verknüpft, da die Korrosionsrate unter dem Belag deutlich erhöht ist
- Das Sinterverhalten des Belags und seine Porosität auf Temperatur müsste untersucht werden insbesondere auch durch die Sulfatierung von Chloriden oder Oxiden.
- Insbesondere KCl scheint in der Metallrandzone eine entscheidende Rolle zu spielen – und damit Kaliumhaltige Partikel und Kondensate
- Auch inerter Belag mit hoher Porosität erhöht die Korrosion, bietet Oberfläche für heterogene Keimbildung und bestimmt damit die freie Weglänge der Chloride, hat damit eventuell Einfluss auf die Cl-Menge über eine Katalyse der Deacon Reaktion und direkt über die aktive Oxidation.

Für eine Modellierung müsste in zukünftigen Versuchen die Korrosion und Metallrandzone unter verschiedenen Belagszusammensetzungen, Belagdicken sowie aus feinen und großen Partikel zusammengesetzten Belägen ermittelt werden.

3.1 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

F. Maad, J.-M. Brossard, J. Chartier, R. Chavrot, Y. Kawahara Fireside corrosion of self-fluxing coating protection in WTE plant: effect of flue-gas and metal temperature, HTCPM, Les Embiez (2016)

E. Schaal, N. David, P. J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, S. Mathieu, J. M. Brossard, F. Maad Effect of Zinc Chloride in Ash in Oxidation Kinetics of Ni-Based and Fe-Based Alloys Oxidation of Metals (2016) 85, 5–6, 547–563

H. Kinnunen, M. Hedman, M. Engblom, D. Lindberg, M. Uusitalo, S. Enestam, P. Yrjas The influence of flue gas temperature on lead chloride induced high temperature corrosion Fuel (2017), 96, 241-251

Die französische Gruppe arbeitet in einer ähnlichen Richtung. In der ersten der genannten Veröffentlichungen wurde eine Beschichtung untersucht, die der „Häuser Beschichtung“ sehr ähnlich ist und ebenfalls ein positives Ergebnis in der Auslagerung zeigt. In der zweiten und dritten Veröffentlichung wird der Aspekt von Schwermetallchloriden auf die Korrosion untersucht. Da auch die in „Vokos“ erzielten Ergebnisse zeigen, dass insbesondere KCl und die sich lokal einstellenden Partialdrücke eine entscheidende Rolle spielen, sollte die Interaktion verschiedener Belagskomponenten insbesondere bei veränderten Partialdrücken in Zukunft untersucht werden.

3.2 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Wissenschaftliche Publikationen

L. Krumm, M. C. Galetz, Impact of deposits and their morphology on the active corrosion of iron in chlorine and sulfur containing atmospheres in the temperature range of 350-500 °C, Oxidation of metals, submitted

L. Krumm, M.C. Galetz, Reaction products on superheaters exposed in a waste incineration plant, under preparation

L. Krumm, M.C. Galetz, Chlorine Attack of Carbon Steel Between 350 and 500 °C and Its Importance Regarding Corrosion in Waste Incineration Oxidation of Metals 87 (2017), 757-766

Konferenzbeiträge

L. Krumm, M. Galetz, R. Warnecke Einfluss des Sauerstoffs und der Oberflächenbelegung auf den Korrosionsschichtaufbau des unlegierten Stahls 16Mo3 in chlor- und schwefelhaltigen Atmosphären VDI Wissensforum Feuerung und Kesselbeläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen (2016)

L. Konrad, M. Galetz Chlorine corrosion of carbon steel between 350 and 500°C Eurocorr, Montpellier (2016)

M. C. Galetz, L. Konrad, Chlorine attack of carbon steel between 350-500°C and its importance regarding corrosion in waste incineration HTCPM, Les Embiez (2016)

Danksagung

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) wird ausdrücklich für die Finanzierung dieses Projektes gedankt, ebenso Ragnar Warnecke vom GKS Schweinfurt für die Koordination und das Bereitstellen der WTE-Asche sowie der in der Anlage ausgelagerten Proben.

Bibliography

1. Environmental statistics and accounts in Europe, European Union, Luxembourg, 2010.
2. Pollmann, S., Röntgenographische Untersuchungen rauchgasseitiger Verschlackungs- und Korrosionsprodukte in Dampferzeugeranlagen, *Chem. -Ing. -Tech.*, vol. 39, no. 16 1967.
3. Daniel, P. L., Paul, L. D., and Barna, J., Fire-side corrosion in refuse-fired boilers, *Mater. Performance*, vol. 27, no. 5, 22-27, 1988.
4. Kawahara, Y., High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment, *Corros Sci*, vol. 44, no. 2, 223-245, 2002.
5. Viklund, P., Hjörnhede, A., Henderson, P., Stålenheim, A., and Pettersson, R., Corrosion of superheater materials in a waste-to-energy plant, *Fuel Processing Technology*, vol. 105, 106-112, 2013.
6. Mayer, P. and Manolescu, A. V., Influence of Hydrogen Chloride on Corrosion of Boiler Steels in Synthetic Flue Gas, *Corr.*, vol. 36, no. 7, 369-373, 2017.

7. Krause, H. H., Miller, P. D., and Vaughan, D. A., Corrosion and Deposits from Combustion of Solid Waste, *proceedings of ASME Winter Annual Meeting* (1972).
8. H. J. Grabke, "Fundamental mechanisms of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400°C to 900°C," in *Incinerating Municipal and Industrial Wastes*. R. W. Bryers, Ed. New York: Hemisphere, 1990, S. 161-176.
9. R. Bender and M. Schütze, "Corrosion Behaviour of Several Commercial Alloys in Oxidizing-Chloridizing Gas Mixtures at 650 to 1000°C," in *Solutions of corrosion Problems in advanced Technologies: Proceedings of Eurocorr 1999, Aachen*. G. Schmitt and M. Schütze, Eds. 1999.
10. Spiegel, M., Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants, *Mater. Corros.*, vol. 50, 373-393, 1999.
11. M. J. McNallan, W. W. Liang, S. H. Kim, and C. T. Kang, "Acceleration of the High Temperature Oxidation of Metals by Chlorine," in *Proceedings of High Temperature Corrosion, San Diego California, 2-6 March 1981*. R. A. Rapp, Ed. NACE, 1983, S. 316-321.
12. Krause, H. H., High Temperature Corrosion Problems in Waste Incineration Systems, *Materials for Energy Systems*, vol. 7, no. 4, 322-332, 1986.
13. Miller, P. D., Krause, H. H., Vaughan, D. A., and Boyd, W. K., The Mechanism in High Temperature Corrosion in Municipal Incinerators, *Corr.*, vol. 28, no. 7, 274-282, 1972.
14. Reichel, H.-H., Fireside corrosion in German fossil-fuel fired power plants. Appearance, mechanism and causes
Feuerseitige Korrosion in mit fossilen Brennstoffen beheizten deutschen Kraftwerken: Erscheinungsform, Mechanismen und Ursachen, *Mater. Corros.*, vol. 39, no. 2, 54-63, 1988.
15. Kautz, K. and Tichatschke, J., Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosion in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage, *VGB Kraftwerkstechnik*, vol. 52, no. 3, 249-258, June 1972.
16. Fluxes for melting aluminum, 2012.
17. Reese, E. and Grabke, H. J., Einfluss von Chloriden auf die Oxidation des 2 1/4 Cr-1 Mo-Stahls, *Mater. Corros.*, vol. 43, no. 12, 547-557, 1992.
18. Reese, E. and Grabke, H. J., Einfluß von Natriumchlorid auf die Oxidation von hochlegierten Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen, *Mater. Corros.*, vol. 44, no. 2, 41-47, 1993.
19. Krumm, L. and Galetz, M. C., Chlorine Attack of Carbon Steel Between 350 and 500 °C and Its Importance Regarding Corrosion in Waste Incineration, *Oxid. Met.*, vol. 87, no. 5, 757-766, 2017.

20. Grabke, H. J., Reese, E., and Spiegel, M., The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corros Sci*, vol. 37, no. 7, 1023-1043, 1995.
21. Miller, P. D., Krause, H. H., Zupan, J., and Boyd, W. K., Corrosive Effects of Various Salt Mixtures Under Combustion Gas Atmospheres, *Corr.*, vol. 28, no. 6, 222-225, 1972.
22. Kawahara, Y., Development and application of high-temperature corrosion-resistant materials and coatings for advanced waste-to-energy plants, *Mater High Temp*, vol. 14, no. 3, 261-268, 1997.
23. Ishitsuka, T. and Nose, K., Stability of protective oxide films in waste incineration environment - solubility measurement of oxides in molten chlorides, *Corros Sci*, vol. 44, no. 2, 247-263, 2002.
24. Brossard, J. M., Diop, I., Chaucherie, X., Nicol, F., Rapin, C., and Vilasi, M., Superheater fireside corrosion mechanisms in MSWI plants: Lab-scale study and on-site results, *Mater. Corros.*, vol. 62, no. 6, 543-548, 2011.
25. Galetz, M. C., Bauer, J. T., Schütze, M., Noguchi, M., Takatoh, C., and Cho, H., The influence of copper in ash deposits on the corrosion of boiler tube alloys for waste-to-energy plants, *Mater. Corros.*, vol. 65, no. 8, 778-785, 2014.
26. M. S. Pasten, "Korrosionsverhalten von Eisen, einem niedriglegierten Stahl, 9% Cr Stählen, Nickel und einem Ni-Basislegierung unter einer simulierten Müllverbrennungsatmosphäre und Chlorid-Sulfat-Ablagerungen bei erhöhter Temperatur." PhD Universität Dortmund, 2006.
27. Ihara, Y., Ohgame, H., Sakiyama, K., and Hashimoto, K., The corrosion behaviour of iron in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures, *Corros Sci*, vol. 21, no. 12, 805-817, 1981.
28. European network: Performance, Reliability and Emissions Reduction in Waste Incinerators, 2017.
29. NACE International Standard Recommended Practice - Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, 2005.
30. Rahts, K., Schorr, M., Schwalm, C., and Schütze, M., Water-free Methods of Preparation for the Analysis of Chlorides in the High Temperature Oxidation in Chlorine Containing Atmospheres, *Praktische Metallographie*, vol. 36, no. 2, 86-97, 1999.
31. Bertrand, N., Desgranges, C., Poquillon, D., Lafont, M. C., and Monceau, D., Iron Oxidation at Low Temperature (260-500 °C) in Air and the Effect of Water Vapor, *Oxid. Met.*, vol. 73, no. 1/2, 139-162, 2010.
32. Foroulis, Z. A., Corrosion in chlorine environments, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 35, no. 6, 4-12, 1988.

33. Fruehan, R. J. and Martonik, L. J., The rate of Chlorination of Metals and Oxides: Part II. Iron and Nickel in HCl(g), *Metallurgical Transactions*, vol. 4, no. 12, 2789-2792, 1973.
34. Soleimani-Dorcheh, A., Donner, W., and Galetz, M. C., On ultra-high temperature oxidation of Cr-Cr₃Si alloys: Effect of germanium, *Mater. Corros.*, vol. 65, no. 12, 1143-1150, 2014.
35. Tseitlin, K. L. and Strunkin, V. A., Effect of dilution of chlorine with nitrogen on the corrosion of metals at high temperatures, *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, vol. 31, 1832-1838, 1958.
36. Henderson, A. W., Campbell, T. T., and Block, F. E., Dechlorination of Ferritic Chloride with Oxygen, *Metallurgical Transactions*, vol. 3, 2579-2583, 1972.
37. Schütze, M. and Hald, M., Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys by using the chlorine effect, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 239-240, 847-858, 1997.
38. Kubaschewski, O. and Barin, I., Phase equilibria in condensed systems, *Pure Appl. Chem.*, vol. 38, no. 4, 469-494, 1974.
39. Schaal, E., David, N., Panteix, P. J., Rapin, C., Brossard, J. M., and Maad, F., Effect of Chloride Content in Ash in Oxidation Kinetics of Ni-Based and Fe-Based Alloys, *Oxid. Met.*, vol. 84, no. 3-4, 307-327, 2015.
40. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, NACE International, 2005.
41. Bender, R. and Schütze, M., The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities, *Mater. Corros.*, vol. 54, 567-586, 2003.
42. B. Waldmann, "Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung." Dr. rer. nat. Universität Augsburg, 2007.
43. Grzesik, Z. and Mrowec, S., High Temperature Corrosion of Metallic Materials in Composed Oxidizing Environments, *High Temperature Materials and Processes*, vol. 31, no. 4-5, 539-551, 2012.
44. Schäfer, H., Untersuchungen am System Fe₂O₃-FeCl₃-H₂O-HCl. VI. Das System Fe₂O₃-FeOCl-FeCl₃-H₂O-HCl zwischen etwa 100 und 1000° C, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 261, no. 3-4, 142-152, 1950.
45. Sorell, G., The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants, *Mater High Temp*, vol. 14, 137-150, 1997.
46. Pettersson, J., Folkesson, N., Johansson, L.-G., and Svensson, J.-E., The Effects of KCl, K₂SO₄ and K₂CO₃ on the High Temperature Corrosion of a 304-Type Austenitic Stainless Steel, *Oxid. Met.*, vol. 76, no. 1/2, 93-109, 2011.

47. Fruehan, R. J., The Rate of Chlorination of Metals and Oxides: Part I. Fe, Ni, and Sn in Chlorine, *Metallurgical Transactions*, vol. 3, no. 10, 2585-2592, 1972.
48. U. Hohmann, "Kinetische Betrachtungen zur chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion," in *Raughgasseitige Dampferzeugerkorrosion: Erfahrungen bei der Schadensminderung*, 2 ed. M. Born, Ed. Freiberg: Saxonia, 2003, S. 79-99.

Anhang

Ergebniskontrollbericht VOKOS - DECHEMA Forschungsinstitut

1 Beitrag der Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms

Innerhalb des VOKOS Projekts wurden viele in „MatRessource“ angeführte Punkte bearbeitet. Der Korrosionsschutz mittels verschiedener Beschichtungen wurde untersucht und das Verständnis für die grundlegenden Mechanismen des Angriffs vorangetrieben. Vor dem Hinblick der Anlagenbau und -fahrweise sollte insbesondere die Alkalifracht im Gasstrom vermindert werden. Somit bieten sich diverse Möglichkeiten der Prozessoptimierung.

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Durch das Projekt konnten verschiedene Erkenntnisse gewonnen werden:

- Unter den Belägen herrscht ein Mikroklima mit deutlich niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken
- Der Mechanismus der aktiven Oxidation konnte nachgewiesen werden
- In Zukunft sollten im Labor eher diese Bedingungen in der MV z.B. für werkstoffwissenschaftliche Neuentwicklungen nachgestellt werden
- Es gibt bereits Werkstofflösungen auf dem Markt (Häuser, Berthold), die die Überhitzerlebensdauer in der MV signifikant erhöhen können.
- Der Belag und die Korrosionsprodukte sind untrennbar mit einander verknüpft, da die Korrosionsrate unter dem Belag deutlich erhöht ist
- Das Sinterverhalten des Belags und seine Porosität auf Temperatur müsste untersucht werden insbesondere auch durch die Sulfatierung von Chloriden oder Oxiden.
- Insbesondere KCl scheint in der Metallrandzone eine entscheidende Rolle zu spielen – und damit Kaliumhaltige Partikel und Kondensate
- Auch inerter Belag mit hoher Porosität erhöht die Korrosion, biete Oberfläche für heterogene Keimbildung und bestimmt damit die freie Weglänge der Chloride, hat damit eventuell Einfluss auf die Cl-Menge über eine Katalyse der Deacon Reaktion und direkt über die aktive Oxidation.

3 Stellungnahme zur Verwertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse beantworten zahlreiche Fragen, werfen jedoch viele neue auf und bieten damit Ansätze für zukünftige Forschungsprojekte- insbesondere hinsichtlich der Entwicklung von kostengünstigen Beschichtungslösungen. Daneben sind auch diverse grundlegende Fragen immer noch nicht abschließend geklärt, die nicht nur für die Müllverbrennung sondern z.B. auch Biomasseanlagen relevant sind.

Schutzrechte wurden keine beantragt.

4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Hinsichtlich von Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben sind primär zwei Punkte zu nennen. Einerseits ist an dieser Stelle der Aufbau und die Nutzung der Anlage zu Messung mittels thermischem Gradienten zu nennen.

Versuchsaufbau

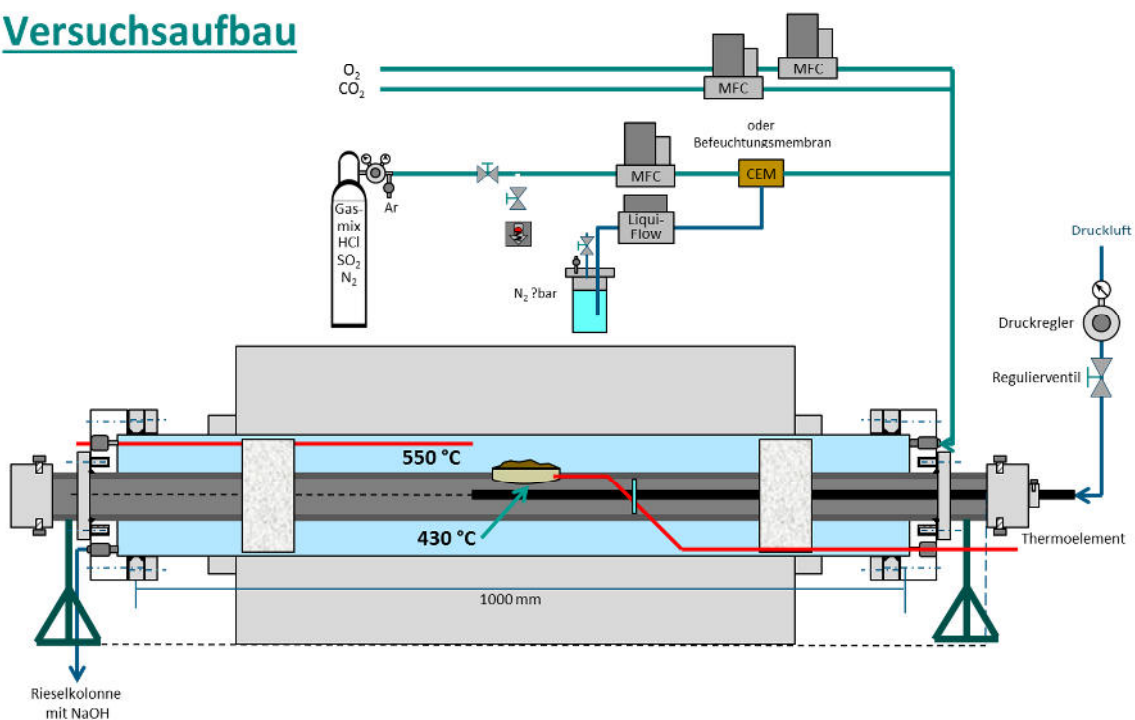


Abbildung 43: Schematischer Aufbau des Versuchsaufbaus mit thermischen Gradient

Zwar zeigten erste Ergebnisse, dass

- ein Temperaturgradient (TG) die Korrosion unter sauerstoffarmen Bedingungen um einen Faktor 20 erhöht.

- der TG die die Diffusion über Stättigungskonzentration und z.B. $p(\text{Cl}_2)$ als $f(T)$ beeinflusst
- dass der TG die Diffusionsrichtung von Cl nach aktiver Oxidation beeinflussen könnte

Jedoch zeigten die ersten Versuche auch, dass das Phänomen zu komplex um neben den anderen umfangreichen Untersuchungen innerhalb des Projekts ausreichend erforscht zu werden.

Der zweite Punkt betrifft die Modellierung. Hier stellte sich heraus, dass Rauchgas selbst unschädlich ist. Es bildet sich Eisenoxid wie an Luft. Daraus folgt, dass nicht die Korrosionsschicht sondern der Belag entscheidend ist für die „aggressiven“ Bedingungen. Erst bei $p(\text{O}_2) \ll$ Rauchgas erfolgt nennenswerte Korrosion. Daneben zeigen die Ergebnisse mit dem „abreagierten“ Belag, dass auch dadurch der Abtrag stark zunimmt und besonders KCl direkt in der Metallrandzone gefunden wird. Damit konnte der ursprünglich verfolgte Modellierungsansatz die Korrosion nur mit den Sauerstoff-, Schwefel- und Chlorpartialdrücken zu korrelieren nicht zielführend für die beobachtete Korrosion verwendet werden.

5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die Forschungsergebnisse werden auf nationalen und internationalen Konferenzen und Ausschüssen präsentiert und in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.

6 Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

Unvorhergesehene Probleme bei verschiedenen Partnern haben zu Verzögerungen und einer Projektverlängerung geführt. Am DFI betragen die Verzögerungen insgesamt 3 Monate.